BAND XII — NEUE FOLGE — BAND VI — LIEFERUNG 3 (SCHLUSSLIEFERUNG)

# MIKROCHEMIE

## Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

**W. BÖTTGER**, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Köln a. Rh. / **F. FEIGL**, Wien
**H. LIEB**, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

**Unter Mitwirkung von:**

**E. Abderhalden** - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock** - Milwaukee, **E. M. Chamot** - Ithaca, **O. Dafert** - Wien, **G. Denigès** - Bordeaux, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **G. Embden** - Frankfurt a. M., **H. v. Euler** - Stockholm, **B. Flaschenträger** - Zürich, **E. Freund** - Wien, **A. Friedrich** - Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz** - Prag, **K. Heller** - Prag, **J. Heyrovský** - Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi** - Tokio, **J. Kendall** - New York, **J. Kisser** - Wien, **G. Klein** - Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff** - Minneapolis, **G. Lunde** - Stavanger **K. L. Maljaroff** - Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow** - Moskau, **H. Přibram** - Prag, **K. Rast** - Leverkusen, **P. Rona** - Berlin, **L. Rosenthaler** - Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß** - Hamburg, **E. Schmitz** - Breslau, **N. Schoorl** - Utrecht, **F. Schulz** - Jena, **C. Schwarz** - Wien, **Y. Shibata** - Tokio, **H. Siedentopf** - Jena, **E. v. Skramlik** - Jena, **D. D. van Slyke** - New York, **A. Soltys** - Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock** - Karlsruhe, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas** - Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein** - Breslau, **O. Wintersteiner** - New York, **F. Zaribnicky** - Wien, **R. Zeynek** - Prag.

## Inhaltsverzeichnis

**Originalabhandlungen:** pag.

F. Hecht und W. Reich-Rohrwig: Quantitative Mikro-Gesamtanalysen von Uraniniten (mit 4 Textfiguren) . . . . . 281
H. Mouquin and S. Natelson: Equilibrium forces acting on free drops in irregular capillaries (mit 5 Textfiguren) . . 293
F. Feigl und E. Fränkel: Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Tüpfelreaktionen . . . . . 303
H. Müller: Die Verwendung von $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern . . . 307
J. V. Dubský und J. Trtílek: Mikromaßanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Merkurimetrie) . . . . . 315
J. V. Dubský und E. Hauer: Eine mikroacidimetrische Methode für die Nickelbestimmung . . . . . 321

**Sammelreferate:**

K. Heller: Aluminium, Chrom, Eisen, Titan, Uran . . . . . 327
Z. Stary: Mikrobestimmungen des Eisens in biologischem Material . . . . . 355
K. Heller: Kobalt, Nickel, Mangan, Zink 375
**Bücherschau** . . . . . 396
**Varia** . . . . . 401

Mit 9 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen.

**Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.**

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1933

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

# PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

## Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

## Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

## Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

## Spezial-Reagenzien für analytische Chemie

## Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

# ORIGINALABHANDLUNGEN.

## QUANTITATIVE MIKRO-GESAMTANALYSEN VON URANINITEN.

Von

FRIEDRICH HECHT und WILHELM REICH-ROHRWIG.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien[1].

*(Eingelangt am 19. Oktober 1932.)*

In der Mineralogie und Geologie ergibt sich im Laufe zahlreicher Problemstellungen häufig die Notwendigkeit genauer chemischer Analysen von Mineralien und Gesteinen, wobei es des öfteren vorkommt, daß von dem zur Analyse vorliegenden Material nur eine ganz geringe Menge, bezw. ein äußerst kleiner Kristall vorhanden ist. Der Analytiker sieht sich in diesem Falle vor die Aufgabe gestellt, seine Zuflucht zu mikrochemischen Methoden zu nehmen. Dabei stieß er bei der quantitativen Analyse bis vor kurzem noch vielfach auf unüberwindbare Schwierigkeiten. In letzter Zeit jedoch beginnt das Gebiet der quantitativen Mikromineralanalyse erschlossen zu werden[2]. Die bisherigen Ergebnisse berechtigen zu der Hoffnung, daß sie schon in sehr naher Zeit alle dabei auftretenden Probleme soweit gemeistert haben wird, daß sie vielleicht in allen Fällen die gleiche Leistungsfähigkeit wie die Makroanalyse erreichen kann.

Das erste Teilgebiet der Geologie, welches sich der quantitativen Mikromineralanalyse bemächtigte, ist dasjenige der geologischen Zeitmessung mit Hilfe des Atomzerfalles.

[1] Herrn Professor Dr. A. FRANKE, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sind wir für seine stete Unterstützung und sein entgegenkommendes Interesse zu besonderem Danke verpflichtet.

[2] F. HECHT, Mikrochemie, **X**, 45 (1931);
H. HUEBER, Mineral. petrogr. Mitt., **43**, 84 (1932);
H. THURNWALD u. A. A. BENEDETTI-PICHLER, Mikrochemie, **XI**, 200 (1932);
A. v. ENDRÉDY, Ztschr. analyt. Chem., **89**, 100 (1932);
F. HECHT, Mikrochemie. **XII**, 193 (1932).

Die hierbei sich ergebenden Fragen sind zahlreich. Als Beispiel sei hier nur das Problem der schichtweisen Zusammensetzung der Kristalle der radioaktiven Mineralien, welche zu dieser Art der geologischen Altersbestimmung herangezogen werden, angeführt[3]. In den Vereinigten Staaten von Amerika besteht ein eigenes Komitee zur Erforschung des Alters der Erde mit Hilfe des Atomzerfalles, welches sich aus Geologen, Mineralogen, Chemikern und Physikern zusammensetzt. Es führt den Namen „Committee on the measurement of geologic time by atomic disintegration". Im Auftrage seines Chairman Professor A. C. Lane vom Tufts-College, Boston, führten wir die im nachfolgenden angegebenen Analysen von Uraniniten (im weitesten Sinne des Wortes) aus[4]. Nicht unerwähnt mag ferner bleiben, daß wir bereits im Begriffe sind, die von uns zur Anwendung gebrachten Methoden auf die Analyse anderer radioaktiver Mineralien, wie Zirkone, Allanite, Monazite, Wiikite, Thucholit, zu übertragen, bezw. entsprechend anzupassen.

Da in einer früheren Veröffentlichung des einen von uns[5] der Analysengang eines Minerals vergleichbarer Zusammensetzung (Thorianit), den wir auf die Uraninite übertragen konnten, genau beschrieben worden ist, beschränken wir uns in der vorliegenden Arbeit auf die Zusammenfassung des Trennungsganges in seinen Grundzügen sowie auf die ausführlichere Darlegung ergänzender Bestimmungsverfahren, die bei den Uraniniten erforderlich sind. Hingegen geben wir in einem besonderen Abschnitt eine eingehende Schilderung der apparativen Einzelheiten, wie sie sich im Verlaufe unserer, auf einen längeren Zeitraum sich erstreckenden Arbeiten[6] am besten bewährt haben.

---

[3] F. Hecht, Mitt. Inst. Ra-Forschung, Wien, Nr. 281 (Sitz. Ber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl., IIa, **140**, 599 [1931]).

[4] Wir möchten an dieser Stelle dem Elizabeth Thompson Science Fund in Boston, U. S. A., der für unsere Arbeiten eine Mikrowaage von Starke und Kammerer samt Zubehör zur Verfügung stellte, unseren besten Dank aussprechen.

[5] F. Hecht, Mikrochemie, **XII**, l. c.

[6] Vortrag von F. Hecht und W. Reich-Rohrwig in der Wiener Chemisch-Physikalischen Gesellschaft am 26. Jänner 1932; ref.: Allg. österr. Chem. Techn. Ztg., **50**, 35 (1932), und: Ind. Eng. Chem., News Ed., **10**, 87 (1932). Der Inhalt dieses Vortrages deckt sich teilweise mit der vorliegenden Arbeit. Ebenso wurden bei ihm alle hier beschriebenen Apparaturen gezeigt.

### *A. Methodisches.*

Die Einwaage des Minerals wird in Salpetersäure (1 : 1) gelöst, das Ungelöste abfiltriert, geglüht, gewogen und durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure der Anteil an $SiO_2$ bestimmt. Im Filtrat wird die lösliche Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden und bestimmt. Hierauf werden die Nitrate in Chloride übergeführt und durch Einleiten von $H_2S$ die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe gefällt. Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammon erhält man die darin löslichen, meist verschwindend geringen Anteile, welche in den Analysen, falls vorhanden, unter „$SnO_2$ (?)“ angegeben sind. Das zurückbleibende Bleisulfid (Wismut ist gewöhnlich nicht oder höchstens in ganz geringen Mengen vorhanden) wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, das Blei als $PbSO_4$ gewogen. Im Filtrat wird der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen zur Trockene und Oxydieren mit wenig Salpetersäure entfernt, dann werden Fe, Al, Th und die seltenen Erden (eventuell auch Ti und Zr) bei Gegenwart von 0,6 bis 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat durch Fällung mit Ammoniak von U, Ca und Mg getrennt (zweimalige Wiederholung, demnach insgesamt dreimalige Trennung), welche in Lösung bleiben. In den vereinigten Filtraten werden durch Eindampfen mit Salpetersäure das Hydroxylamin und der größte Teil der Ammonsalze zerstört, die Trennung zwecks Erfassung kleiner, in Lösung gebliebener Mengen von Fe, Al, Th und seltenen Erden noch einmal ausgeführt, das Hydroxylamin abermals zerstört, sodann wird Uran in essigsaurer Lösung mit Oxin gefällt und als Uranoxin bestimmt. Nach Eindampfen des Filtrats und Glühen des Rückstandes wird Calcium mittels Pikrolonsäure gefällt und bestimmt, endlich im Filtrat Magnesium mit Natriumphosphat gefällt, zu Pyrophosphat geglüht und als solches gewogen oder aber in ammoniakalisch alkoholischer Lösung als Magnesiumoxin bestimmt[7].

Der Hydroxydniederschlag des Fe, Al, Th und der seltenen Erden wird in Salpetersäure gelöst, Thorium und ein Teil der seltenen Erden werden mit Oxalsäure gefällt, filtriert, hierauf wird mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, die neuerliche Fällung von seltenen Erden ebenfalls filtriert und beide Fraktionen (jede für sich) zu Oxyden geglüht

[7] R. Strebinger und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 319 (1929).

und gewogen. Im Filtrat können nach Zerstörung der Oxalsäure Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt und zu Oxyden geglüht werden. Die Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden werden durch Pyrosulfataufschluß, bezw. Salpetersäure wieder in Lösung gebracht und die erste Fraktion mit Ammoniak gefällt und filtriert. Der Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, in den vereinigten Lösungen der Nitrate beider Fraktionen wird nach vollständigem Fortdampfen der Säure das Thorium mit Hilfe von Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd als Peroxydhydrat von den seltenen Erden getrennt. Die Trennung wird wiederholt und schließlich der Niederschlag zu $ThO_2$ verglüht.

Eine Vereinfachung des Analysenganges gegenüber dem bei den Thorianiten bewährten kommt dadurch zustande, daß an jener Stelle, wo bei diesen Fe, Al, Ti, Zr als Oxyde gefunden werden, hier lediglich Fe- und Al-Oxyd vorliegen. Eine weitere Trennung von Fe und Al ist natürlich leicht möglich, z. B. wie bei den Thorianiten durch Fällung des Fe als Sulfid in ammoniakalischer, weinsaurer Lösung oder durch Mikrotitration mit Kaliumpermanganat, wurde aber lediglich bei Analyse Nr. 5 (nach der erstgenannten Methode) ausgeführt.

Thorium wurde in einigen Fällen mittels Natriumsubphosphat gefällt (Analysen Nr. 1 und 2[8]) und zu Pyrophosphat geglüht. Zu diesem Zwecke sind ein Porzellantiegel sowie ein Porzellantauchfilter zu verwenden, da sich die Platintauchfilter als zu porös für den Thoriumsubphosphatniederschlag erwiesen. Völlig exakt ist diese Art der Überführung des Subphosphates in das Pyrophosphat nicht, da die geglühte Substanz nicht ganz genau die Zusammensetzung des Pyrophosphates besitzt. Das Porzellanfilter ist mittels konz. Schwefelsäure und zweckmäßig einiger Tropfen konz. Salpetersäure durch Erhitzen bis zum Entweichen von $SO_3$-Dämpfen zu reinigen.

Die Bestimmung des $UO_2/UO_3$-Verhältnisses wurde durch Aufschluß von 4 bis 6 mg der Uraninitprobe in einer $CO_2$-Atmosphäre mit Schwefelsäure (1:6) im Mikrobombenofen bei 175° und nachfolgende Titration mit n/100 $KMnO_4$-Lösung vorgenommen. Die nähere Beschreibung dieses von dem einen von uns im Verein mit H. Krafft-Ebing untersuchten Verfahrens (das von F. W.

[8] F Hecht, Ztschr. analyt. Chem., **75**, 28 (1928).

HILLEBRAND seinerzeit für die Makromethode angegeben wurde[9]) wird demnächst in dieser Zeitschrift erfolgen.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgt durch Aufschluß des Minerals mit ungefähr der zehnfachen Menge ($Na_2CO_3$ + + $NaNO_3$)-Mischung (3 : 2) im Porzellantiegel im elektrischen Ofen. Nach Lösen der Schmelze in Wasser wird abfiltriert, mit 1%iger Sodalösung gewaschen, die sich über das Filtrat schichtet[10], und das Filtrat plus Waschwasser durch vorsichtiges Überleiten von HCl-Gas angesäuert, wodurch ein vollständig verlustfreies Neutralisieren der Lösung möglich ist (siehe die Beschreibung der dazu notwendigen Vorrichtung unter Abschnitt C!). Sodann wird die Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure abgeschieden, im Filtrat werden U und Al mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt, filtriert und die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure in bekannter Weise in einem samt Filter gewogenen Platintiegel heiß mit $BaCl_2$-Lösung gefällt und als $BaSO_4$ gewogen.

*B. Analysen.*

| | 1a | 1b | 2a | 2b |
|---|---|---|---|---|
| Einwaage | 28 mg | 47 mg | 34 mg | 35 mg |
| | % | % | % | % |
| Säureunlöslicher Rückstand | 0,73 | 0,78 | 2,26 | 2,39 |
| (davon $SiO_2$) | (0,52) | (0,50) | (0,72) | (0,31) |
| $SiO_2$ löslich | 0,36 | 0,13 | 0,04 | 0,03 |
| PbO | 10,80 | 10,94 | 10,45 | 10,45 |
| $SnO_2$ (?) | — | — | 0,25 | 0,21 |
| Seltene Erden | 2,60 | 16,35 | 12,83 | 2,04[11] |
| $ThO_2$ | 14,42 | | | 10,33 |
| $U_3O_8$ | 69,10 | 68,48 | 62,14 | 62,12 |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | 1,49 | 1,65 | 2,12 | 1,64 |
| MnO | — | — | 0,50[12] | 0,50[12] |
| CaO | 0,85 | 0,69 | 2,13 | 2,42 |
| MgO | 0,25 | 0,31 | 4,08 | 3,59 |
| $H_2O$ (— 110°) | — | — | 0,12 | 0,08 |
| $H_2O$ (110—300°) | — | 0,12 | 0,05 | 0,05 |
| Glühverlust (300—1000°) | — | — | 2,35 | 2,48 |
| Summe | 100,60 | 99,45 | 99,32 | 98,33 |

[9] F. W. HILLEBRAND, Bull. geol. Survey U. S., **78** (1891).

[10] Durchmischen ist zu vermeiden, damit beim späteren Neutralisieren die entwickelte Kohlensäure solange als möglich zunächst die Waschwasserschicht (1%ige Sodalösung) zu passieren hat, wodurch Verluste durch Aufbrausen oder Spritzen vermieden werden.

[11] Wert wahrscheinlich etwas zu tief.

[12] Nur in 2a bestimmt; Wert wahrscheinlich etwas zu hoch.

| | 3a | 3b | 4 | 5[13] |
|---|---|---|---|---|
| Einwaage | 33 mg | 33 mg | 32 mg | 30 mg |
| | % | % | % | % |
| Säureunlöslicher Rückstand | 11,91 | 12,41 | 4,10[14] | 6,45 |
| (davon $SiO_2$) | (7,71) | (8,45) | | (4,45) |
| $SiO_2$ löslich | 0,26 | 0,07 | 0,18 | 0,38 |
| PbO | 14,73 | 14,70 | 18,41 | 2,85 |
| $SnO_2$ (?) | 0,16 | 0,16 | — | — |
| Cu | — | — | — | 0,54 |
| Seltene Erden | 2,69 | 12,91 | 2,20 | 0,63 |
| $ThO_2$ | 10,36 | | —[15] | —[15] |
| $Fe_2O_3$ | 8,77[16] | 8,77[16] | 1,47 | 1,51[17] |
| $Al_2O_3$ | | | | 1,24[17] |
| $TiO_2$ | — | — | — | 2,26[17] |
| $ZrO_2$ | — | — | — | 2,16[17] |
| $UO_2$ | 45,30[18] | 45,39[18] | 70,15[18] | 39,54 |
| $UO_3$ | | | | 37,98 |
| CaO | Spuren | Spuren | 1,61 | 2,34 |
| MgO | 1,41 | 1,60 | 0,40 | — |
| S (Gesamtschwefel) | — | — | 0,74 | 0,29 |
| $H_2O$ (— 110°) | 0,69 | 0,67 | 0,16 | 0,88 |
| $H_2O$ (110—300°) | 1,98 | 2,05 | 0,18 | 0,85 |
| Glühverlust (300—1000°) | 1,67 | 1,63 | Gewichtszunahme | 1,28 |
| Summe | 99,93 | 100,36 | 99,60 | 101,18 |

1. und 2. aus der Nähe von Wilberforce, Cardiff township, Ontario, Kanada; 1. Probe von Professor A. C. LANE; 2. Probe von Professor G. P. BAXTER; 1. Kristallbruchstück; 2. Kristallpulver; a und b Parallelbestimmungen von homogenisiertem Material.

3. Probe von Professor T. L. WALKER; Fundort Manitoba, Kanada; a und b Parallelanalysen an homogenisiertem Material (schwarzes Pulver).

4. Probe von Professor A. C. LANE; aus der Nähe vom Great Bear Lake, Kanada. Bruchstück (Material unter dem Mikroskop ausgesucht).

5. Probe von Dr. S. C. LIND; Fundort den Verfassern nicht bekannt; Bruchstücke (Material unter dem Mikroskop ausgesucht).

6. und 7. Proben von Professor A. C. LANE; Fundort Strickland quarry, in der Nähe von Middletown, Connecticut, U. S. A.; 6. Kristall im Gewichte von

[13] Analytiker: Dr. ALFRED KROUPA.

[14] Fast zur Gänze $SiO_2$.

[15] Höchstens in Spuren vorhanden.

[16] Nur in Analyse 3b bestimmt.

[17] Nach dem für die Thorianite (F. HECHT, l. c.) angegebenen Trennungsgang bestimmt.

[18] Gesamturan als $U_3O_8$ angegeben.

0,5 g; 7. Kristall im Gewichte von etwa 1 g; zur Analyse wurden kleinere Bruchstücke der Kristalle verwendet.

8. Probe von Professor H. Foye; Fundort Collins Hill quarry, Portland, Connecticut, U. S. A.; Kristall im Gewichte von 0,5 g; zur Analyse wurde ein kleines Bruchstück des Kristalls verwendet.

Beim Erhitzen Gewichtszunahme infolge Oxydation (man beachte den hohen $UO_2$-Gehalt!). Alle drei Kristalle stammen offenbar vom selben Pegmatitgang, wie aus der übereinstimmenden Zusammensetzung hervorgeht.

| | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|
| Einwaage | 33 mg | 35 mg | 34 mg |
| | % | % | % |
| Säureunlöslicher Rückstand | 0,35 | 0,58 | 0,57 |
| $SiO_2$ löslich | 0,03 | 0,01 | — |
| PbO | 3,65 | 3,94 | 3,63 |
| $SnO_2$ (?) | — | — | — |
| Seltene Erden | 0,36 | 0,28 | 0,36 |
| $ThO_2$ | 3,80 | 2,59 | 3,78 |
| $UO_2$ | 67,13 | 75,41 | 73,59 |
| $UO_3$ | 23,59 | 14,83 | 16,62 |
| (U) | (78,81) | (78,82) | (78,71) |
| $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | 1,00 | 0,53 | 1,28 |
| CaO | 0,31 | 0,30 | 0,31 |
| MgO | 0,07 | 0,13 | 0,13 |
| $H_2O$ (—110°) | 0,13 | 0,12 | 0,17 |
| $H_2O$ (110—300°) | Gewichtszunahme | Gewichtszunahme | Gewichtszunahme |
| Glühverlust (300—1000°) | Gewichtszunahme | Gewichtszunahme | Gewichtszunahme |
| Summe | 100,42 | 98,72 | 100,44 |

## *C. Apparatives.*

Die zur Verwendung gelangten Berliner Porzellantiegel hatten einen oberen, äußeren Durchmesser von 33 mm, einen unteren von 19 mm, eine Höhe von 43 mm und einen Fassungsraum von 25 ccm. Die Porzellantauchfilter stammten von der Berliner Staatlichen Porzellanmanufaktur. Die Maße der Platintiegel waren: oberer Durchmesser 28 mm, unterer Durchmesser 17 mm, Höhe 40 mm, Fassungsraum 20 ccm. Die Bodenfläche war absichtlich verhältnismäßig klein gehalten, um bei Kaliumpyrosulfataufschlüssen mit möglichst wenig Aufschlußsubstanz das Auslan-

gen zu finden. Die Platintauchfilter mit Neubauer-Filterboden waren von der Firma Heraeus in Hanau erzeugt.

Als Wasserbad wurde das von dem einen von uns[19] in dieser Zeitschrift beschriebene verwendet.

Als Gaseinleitungsvorrichtung für Schwefelwasserstoff diente ein halbkugelig gewölbtes Uhrglas, durch dessen Mitte eine eingeschmolzene Kapillare führte (Fig. 1). Die Länge dieser war derart, daß sie beim Aufsetzen auf einen der beschriebenen Porzellantiegel mit dem unteren Ende vom Boden einige Millimeter abstand. Das gewölbte Uhrglas kann zur Beschwerung mit Metallstücken belegt oder auch mit Wasser gefüllt werden.

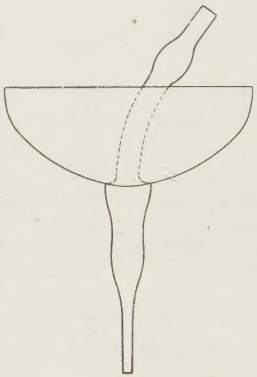


Fig. 1.

Die Vorrichtung zum Überleiten von Gasen benötigt man beim Ansäuern von karbonathaltigen Lösungen mit HCl-Gas. Sie ist gänzlich der vorher besprochenen nachgebildet, nur endet die Kapillare knapp unter dem Uhrglas derartig, daß ihre Öffnung stark seitlich gerichtet ist.

Die für Reaktionen, bei denen Verlustgefahr durch starke Gasentwicklung (Schäumen) besteht[20], den Tiegeln aufgesetzten, gestielten Glaskugeln sind innen hohl und unten mit einem Dorn zum Abrinnen der Kondensate versehen. Auch sie können — zur Kühlung — mit Wasser gefüllt werden. Da sie in der mikroanalytischen Technik schon seit einiger Zeit

[19] W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie, **XII**, 189 (1932).

[20] Z. B. beim Zerstören des Hydroxylamins mit Salpetersäure.

eingebürgert sind, kann von einer Abbildung hier abgesehen werden[21].

Wägegläser und Spritzflaschen hatten, wie dies bei mikroanalytischen Geräten üblich ist, aufgeschliffene Deckel,

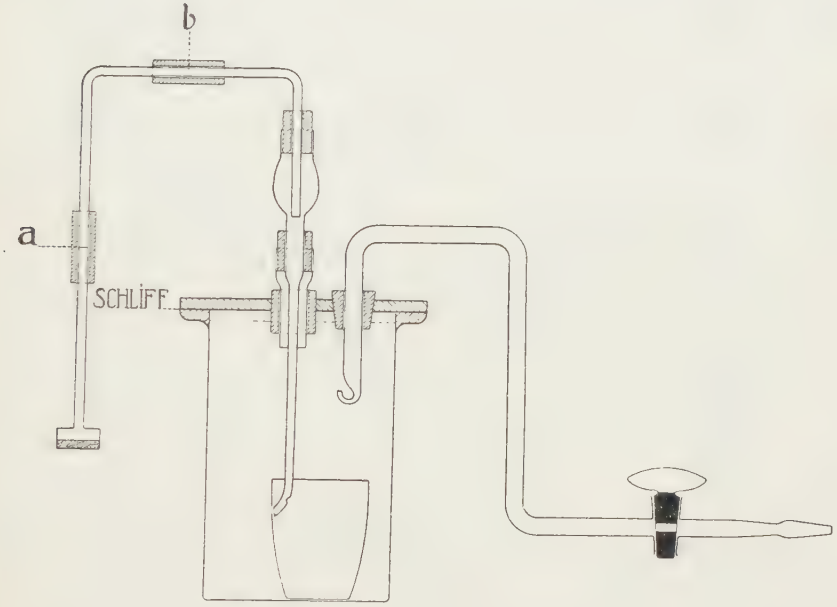



Fig. 2.

bezw. Oberteile, um Verunreinigungen durch abgeriebenen Glasstaub zu vermeiden.

Die Absaugvorrichtung (Fig. 2), deren wir uns bedienten, ist eine von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig geschaffene Abänderung der Donau'schen Absaugglocke[22]. Sie hat den Vorteil, daß der ganze Becher (im äußersten Falle) ausgewaschen werden kann, wenn bei der Filtration doch einmal etwas aus dem innenstehenden Auffangtiegel verspritzen sollte. Zur tunlichen Hintanhaltung von Bläschenbildung bewährte sich ein nahe

[21] Zum Unterschied von den bei: F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., Seite 159, abgebildeten Glaskugeln sind die von uns verwendeten oben offen.

[22] F. Emich, l. c., 88.

dem unteren Ende der Abtropfkapillare seitlich angebrachtes (in der Abbildung als Kerbe erscheinendes) Loch. Zwischen diese Absaugvorrichtung und die Wasserstrahlpumpe ist eine Absaugflasche mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen eingeschaltet, durch dessen eine Bohrung die Verbindung zur Absaugvorrichtung geht, während durch die andere ein Glasrohr mit Hahn geführt ist, um das Vakuum möglichst fein regulieren zu können. Auf diese

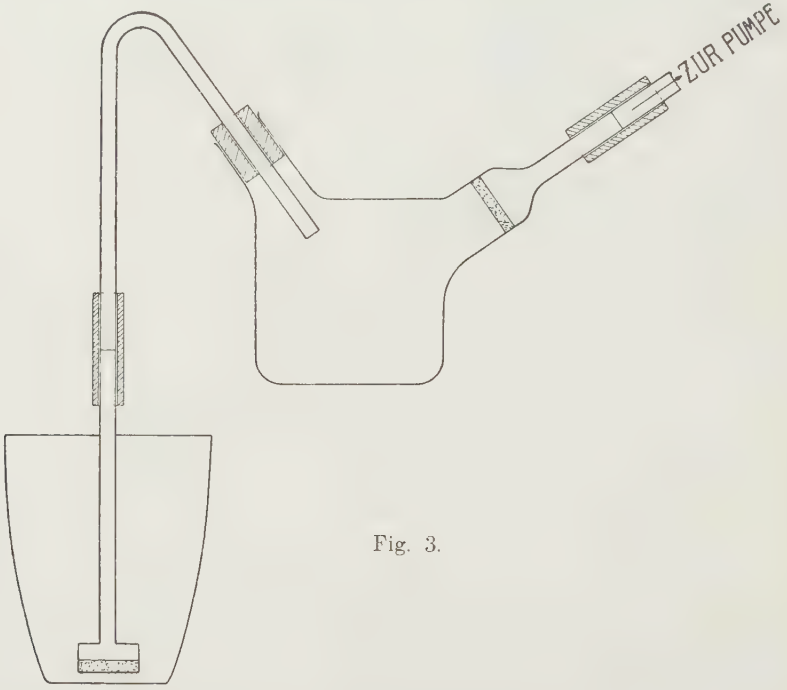



Fig. 3.

Weise läßt sich stets ein ruhiges und gleichmäßiges Absaugen des Filtrats erzielen. Die gebogene Kapillare ist bei b entzweigeschnitten, die beiden Hälften sind durch einen Schlauch verbunden, um eine Drehung des Ansatzstückes zu ermöglichen, was bei der Filtration aus Jenaer Mikrofilterbechern von großer Wichtigkeit ist. Mit Hilfe dieser Apparatur kann auch ein Wiederauflösen von mit Tauchfiltern filtrierten Niederschlägen und neuerliche Fällung im gleichen Tiegel erzielt werden, indem die Abtropfkapillare oberhalb des Auffangtiegels endet und dort mit einem Gummischlauch

das Tauchfilter (mit dem Niederschlag) befestigt wird. Sodann ist aus einem Mikrobecher oder Porzellantiegel einfach durch die gebogene Kapillare bei a Säure hindurchzusaugen und hierauf mehrmals mit Wasser nachzuspülen. Soll jedoch die Fällung eine end-

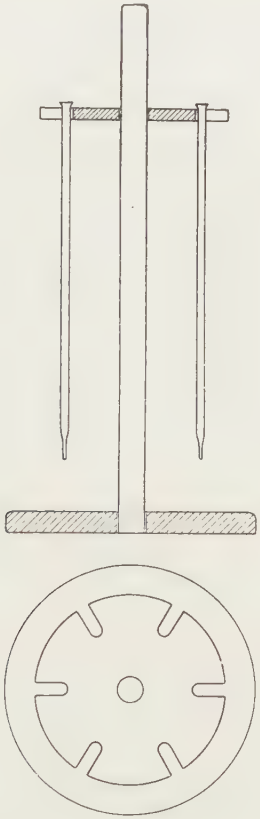


Fig. 4.

gültige sein, das heißt der Niederschlag filtriert und zur Wägung gebracht werden, so ist ein Auflösen und Übersaugen in einen samt Filter gewogenen anderen Tiegel unvermeidlich.

Das Übersaugen von Lösungen in die Mikrofilterbecher erfolgte in der Weise, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist.

Der Zusatz von Reagenzien zu den Lösungen erfolgt gewöhnlich in flüssiger Form. Ihre Menge läßt sich durch Verwendung gleichartiger Kapillarpipetten, welche sich am besten in dem in Fig. 4 dargestellten Halter aus Glas aufbewahren lassen, leicht abschätzen.

Die Reinigung der Porzellanfilter und -tiegel sowie der Mikrofilterbecher wird durch Einlegen in Chromschwefelsäure vorgenommen. Platintiegel und -filter werden mit Hilfe von Kaliumpyrosulfataufschlüssen, Lösen der Schmelze in verdünnter Säure und schließlich — wie bei allen Mikrofiltriergeräten — wiederholtes Durchsaugen von heißem Wasser gereinigt, bezw. im Falle des sogenannten „säureunlöslichen Rückstandes" wird die Reinigung durch einen Sodaaufschluß bewirkt. Kieselsäure läßt sich durch Erwärmen mit Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure entfernen.

Sämtliche hier beschriebenen Glasapparaturen wurden von der Firma Paul Haack, Wien, IX. 3, Garelligasse Nr. 4, hergestellt und sind bei dieser zu beziehen.

# Equilibrium forces acting on free drops in irregular capillaries.

By

H. Mouquin and S. Natelson.

Contribution from the Chemical Laboratory of the Washington Square College of New York University.

*(Eingelangt am 29. Oktober 1932.)*

Among the many new forms of technique developed by the rapidly expanding science of micro-chemistry, one of the most widely adopted has been the utilization of capillary tubes for the manipulation of minute quantities of liquid. It seemed desirable at this time to examine in some detail, under normal experimental conditions, the forces acting in such a useful capacity. Recent work by the authors[1] has led to a further investigation and analysis of the surface forces functioning in the hand-drawn capillaries in current use.

The theory of the capillary rise method employed in the determination of the absolute value of the surface tension of liquids is well known. In practice, great care is exercised in choosing suitable, simplified experimental conditions in order to reduce the correction factors to a minimum. For example, only tubes of uniform bore and circular cross section are admitted. Furthermore, one meniscus is made large enough to be considered plane, and the other, small enough to be spherical or at least within the range amenable to the Bashforth-Adams corrections[2].

---

[1] Mouquin and Natelson, J. Phys. Chem., **25**, 1931—4 (1931).

[2] Bashforth and Adams, "An attempt to test the Theories of Capillary action", Cambridge (1883).

In the usual course of micro-chemical manipulations however, the conditions are very far from ideal. In the first place, the volume of the liquid is so limited that it must necessarily be completely enclosed in the capillary, i. e., it has no plane surface. Furthermore, in the hand-drawn capillary itself, the shape of the bore cross-section is often decidedly elliptical, and, three-dimensionally, of a pseudoconical shape, that is, the area of the cross-section varies continuously along the length of the tube. It will be obvious that the effects of the capillary forces will be considerably modified by these new conditions.

An experience very commonly encountered while handling droplets by means of these fine capillaries, is that liquids of low surface tension such as ether, etc. will flow freely in both directions in the tube under the influence of gravity, while cohesive liquids such as water will flow only in the direction of the finer tip. These examples suffice to show that the surface forces acting on such a system are not only unsymmetrical but also of considerable magnitude. The object of this investigation was to ascertain if the equilibrium forces could be defined and measured accurately enough to obtain the absolute measure of surface tension by means of these tubes.

The simplest modification of the ideal capillary tube to be considered, is one of true conical shape and of circular cross section[3]. If a drop of liquid is introduced in such a tube, and neither of the menisci formed is attached to the cut ends of the tube, an unequal force due to the difference in the radii of curvature will be exerted on the liquid column, provided that the resultant contact angle is not exactly equal to 90°. If the axis of the tube is held in the horizontal and the contact angle is small (in the case of water and the majority of organic liquids it is very nearly equal to zero) the resultant of the capillary forces will cause the drop to move in the direction of the smaller tip. In the case of mercury or other liquids whose contact angles are greater than 90° the movement will be towards the larger end. Since the volume of the drop is constant, the length of the liquid index will vary in different portions of the non-cylindrical capillary, long at the

[3] cf. H. Bouasse, Capillarité, Paris 1924.

narrow end and shorter at the wide end. This will bring about a variation in the difference in the capillary forces at the two menisci depending on the position of the drop in the capillary. By holding the tube in the vertical, it is obvious that an equilibrium position can be attained through the opposing force of gravity.

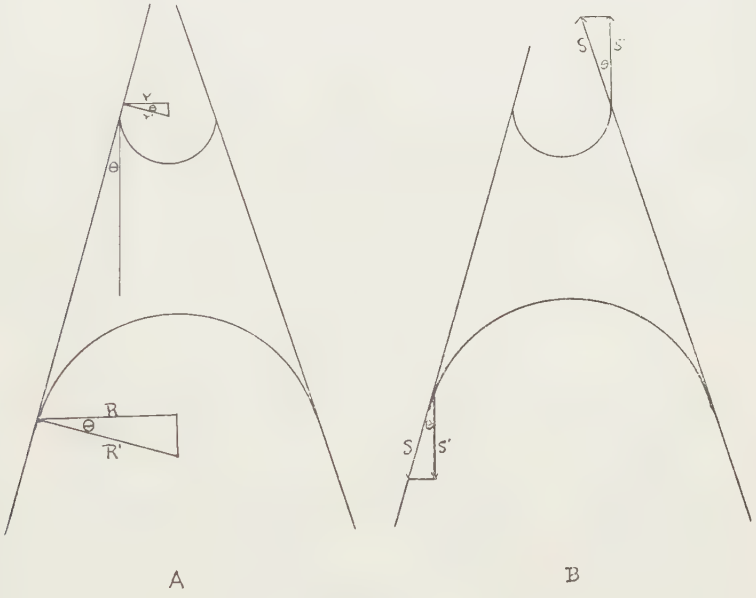



Fig. 1.

The general equation of Laplace for the discontinuity of pressure through a curved surface is $S\left(\frac{I}{R}+\frac{I}{R'}\right)=p=d\,g\,h$ (I)

Where S is the surface tension, R and R′ the radii of curvature of the surface, p the pressure, d the density, h the height of the fluid column and g the gravitational constant.

Hence the pressure through a meniscus with a radius of curvature r becomes $p=\frac{2S}{r}$ similarly at a meniscus with radius of curvature R, $P=\frac{2S}{R}$,

From fig. 1 (a) it will be seen that r and R, the proximate radii of curvature, are equal to the radius of the tube at those points, divided by cosine $\ominus$, the angle which the side of the tube makes with the vertical at the line of contact. Furthermore, since at equilibrium, equal pressures must exist at any point in the body of the liquid, the difference in pressure at the menisci, p-P, must be equal to dgh (neglecting the volume of the menisci). Therefore

$$\frac{2S}{r} - \frac{2S}{R} = d\,g\,h \quad \text{or} \quad S = \frac{d\,g\,h\,R\,r}{2\,(R-r)} \qquad \text{(II)}$$

In order to give the equations more physical significance it is best to transform the general equation of surfaces,

$$\frac{2S}{r} = d\,g\,h \quad \text{or} \quad 2\,S = r\,.\,d\,g\,h$$

into the well-known Jurin equation by multiplying both sides by $\pi r$

$$2\,\pi r\;s = \pi r^2\;d\,g\,h$$

and equation (II) now becomes $\frac{2\,\pi r\,S}{\pi r^2} - \frac{2\pi RS}{\pi R^2} = d\,g\,h$ (III)

The factor $\frac{2\,\pi\,r}{\pi r^2}$ $\left(\text{as well as } \frac{2\pi R}{\pi R^2}\right)$ is merely the ratio between the circumference of the cross section and its area. In the case of an ellipse this ratio becomes $\frac{\pi\,a\,b}{2\pi\sqrt{\frac{1}{2}\,(a^2+b^2)}}$ where a and b are semi-axes. This last can now be substituted directly in equation (III), in the case of tubes of elliptical bore.

It is of interest to note that for an equal bore-area, the circular tube gives the least capillary rise. Furthermore, if the tube is elliptical, the line of junction of the meniscus and the tube will not be in the same plane, but since the Jurin equation is based on the perimeter of the true cross section, no correction is needed for this effect. The apparent weight however is calculated as a vertical component, and the opposing value for surface tension must be corrected for the inclination of the side of the bore with the vertical. From fig. 1 (b), which supposes a zero contact angle,

the hypothetical tension is acting tangentially to the walls. It is evident that the vertical component S′ is equal to S cosine $\ominus$. This is, of course, the same correction found to be necessary in the first derivation. Needless to say, the shape of the tube between the two menisci can be completely neglected.

The dimensions of the capillary tube is the all important factor establishing the equilibrium position of the liquid index. The difference of the effective radii of the menisci, not only depends on their position in the tube but also with the length of the liquid column wihch is largely determined by the size of the drop used. Besides this, the surface tension, the density of the liquid (and again the length of the liquid column) as well as the angle to the vertical at which the tube is held, will be factors in determining the final equilibrium position.

Fig. 2 schematically illustrates the four kinds of tubes met with most frequently.

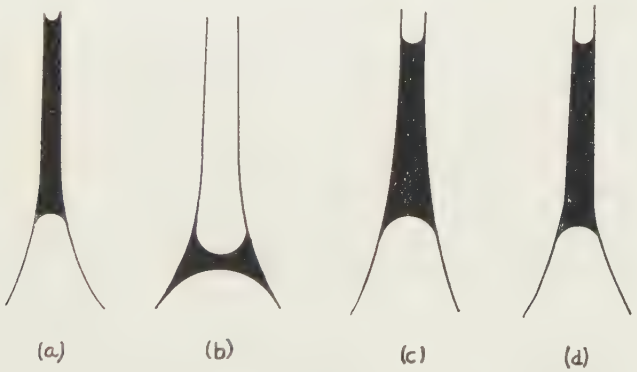



Fig. 2.

In (a) the tube has a very small bore with a rapid flare at the base; the liquid remains stuck at the small tip unless the surface tension is exceptionally low. Type (b) is too large and the liquid stops near the bottom where the menisci are so close together the $h$ cannot be estimated without excessive error. Types (c) and (d) are both good, the latter giving the longer column and being easier to calibrate.

Fig. 3 shows how the best type of tubes are made. A medium sized glass tube (outside diameter about 0,80 cm, inside bore about

0,55 cm in diam.) is heated and quickly drawn to a sharp point. The abrupt shoulder is heated locally with a hot flame and allowed to thicken almost to the point of collapse. It is then pulled out at first with a sudden rapid motion which should gradually slow down as the capillary is extended. This produces capillaries similar to (d) in fig. 2, which on account of their relatively thick walls, are rigid enough to be handled easily and which can be cut neatly into short lengths if necessary.

Since the length of the liquid column is around 2 cm., sufficient accuracy in measuring was obtained by placing the tube along the edge of a 10 cm. steel ruler, engine-divided into half milli-

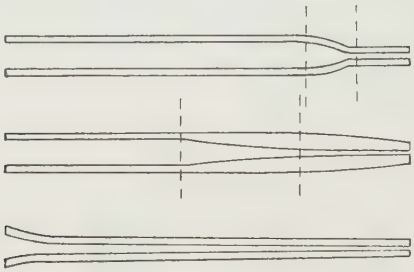


Fig. 3.

meters, and examining the position of the menisci with respect to the tip of the tube on the scale, with a low-power lens. Since on most rules of this type the engravings are equal in width to the space between them, $\pm$ 0,1 mm. can be readily estimated. The capillary is held along the straight edge by means of a little wax or temporary adhesive and kept in the vertical (or for example, at 45°, in the case of liquids having very low surface tensions) by means of a small mechanics' square equipped with a protractor and level. It should be remembered however, that large angles of inclination result in a relatively unstable position of equilibrium thereby causing some uncertainty in the reading of the final position.

All results given here were obtained with the capillary held in a vertical position and in every case the inside of the tube was thoroughly wetted by forcing the liquid past both end-points by blowing gently on the attached rubber tubing before the equilibrium positions were read.

Since the internal bore of a non-cylindrical capillary cannot be measured by the usual mercury drop method the tubes were calibrated by direct readings on the micrometer eye piece of a microscope. In view of the fact that several measurements were made in most of the tubes, the entire bore was calibrated at small arbitrary intervals along the length as measured from the tip of the tube by means of the vernier scale on the microscope stage. A smooth curve drawn through a plot of the points thus obtained was used to interpret the experimental results.

The method finally adopted consisted in submerging the entire tube in a liquid having approximately the same refractive index as the glass placed in a shallow trough built up from strips of glass and silicate cement. Mixtures of nitrobenzene and xylene are convenient since these do not evaporate as rapidly as the usual carbon disulphide and benzene mixtures and therefore render the use of a cover-glass superfluous. The same liquid is used to fill the inner bore except that a dye is added to facilitate the necessary delineation of the inside of the tube. Blue dyes proved to be best since this color is near the absorption band of the yellow nitrobenzene and gives a difference in dispersion sufficient to reveal a sharp edge under the microscope. In those cases where the eccentrictity of the ellipse of cross-section could not be neglected, a second series of readings is obtained by turning and holding the tube at 90° to its original position by means of a small piece of glass capillary cemented on at right angles near one end of the tube. During the microscopic examination the tubes lie naturally along their major axes. This can always be readily checked by looking at one of the open ends, under medium magnification in the usual way. To make sure that this method of measurement involves no serious errors several calibrated tubes were embedded in a thin coating of paraffin on the steel scale and accurately cut at 0,5 cm. intervals, both ends of the pieces thus obtained being carefully measured end-on, in the microscope. Measurements on both sides of the same cut show that some slight errors are introduced by the inevitable presence of uneven cuts and jagged edges. Since the production of a satisfactory capillary is somewhat fortuitous, there is every advantage in keeping them intact during calibration.

Fig. 4 shows the shapes (according to the scale used in making the graphs) of two characteristic types of capillary bores used in making the actual measurements.

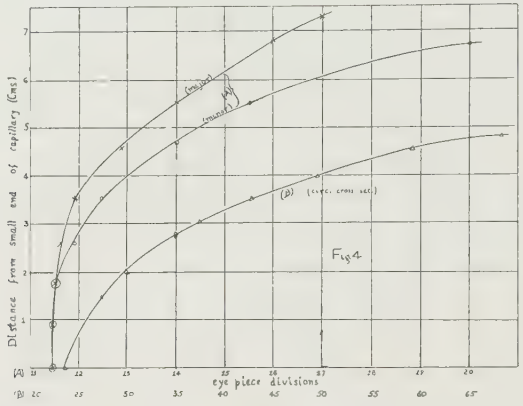



Fig. 4.

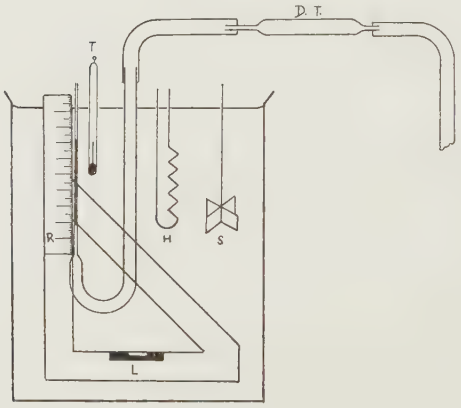



Fig. 5.

Whether or not the corrections for the angle of inclination of the sides with the vertical and the ellipticity are within the limits of manipulative error can be readily judged in each case from the tube calibration curve. Two typical curves are shown on fig. 4., one of the tubes (a) showing marked ellipticity near the wide end. These corrections have been applied whenever they influence the result by more than 1%.

The experimental arrangement which was designed to work at different temperatures is schematically shown in fig. 5. For rapid estimation, however, it is quite feasible to simply hold the short constricted capillary vertically by hand against a firm surface, recording the position of the menisci by file scratches where the tube may afterwards be cut and measured.

A large number of determinations with a variety of liquids and tubes reveal the fact that under ordinary conditions the experimental errors can reach 5%. Some of the results obtained for common liquids of low viscosity are given in Table (1.).

Table I.

| Substance | R | R′ | h | Surface Tension |
|---|---|---|---|---|
| Water | 0,0369 | 0,0627 | 1,66 | 72,9 |
| Density 1 | 0,0139 | 0,0319 | 6,15 | 74,0 |
| | 0,0308 | 0,0476 | 1,74 | 74,1 |
| | 0,0291 | 0,0447 | 1,79 | 73,3 |
| Benzene | 0,0133 | 0,0204 | 1,81 | 29,6 |
| Density 0,879 | 0,0177 | 0,0356 | 1,88 | 28,6 |
| | 0,0167 | 0,0248 | 1,29 | 28,6 |
| | 0,0189 | 0,0264 | 1,01 | 28,9 |
| | 0,0133 | 0,0182 | 1,36 | 28,9 |
| Chloroform | 0,00956 | 0,02081 | 2,02 | 26,2 |
| Density 1,499 | 0,00694 | 0,00919 | 1,26 | 26,2 |
| | 0,00244 | 0,00338 | 4,03 | 25,9 |
| | 0,00326 | 0,00499 | 3,78 | 26,1 |
| Methyl Alcohol | 0,00956 | 0,01594 | 2,44 | 22,8 |
| Density 0,798 | 0,01669 | 0,02644 | 1,25 | 22,1 |
| | 0,00956 | 0,01538 | 2,26 | 22,3 |
| | 0,01425 | 0,02250 | 1,57 | 23,9 |
| | 0,01200 | 0,01988 | 1,92 | 22,2 |
| Ether | 0,00581 | 0,00844 | 2,61 | 17,1 |
| Density 0,719 | 0,01650 | 0,02925 | 1,25 | 16,7 |
| | 0,00788 | 0,01275 | 2,30 | 16,7 |

Calculated from Equation (II).
(R), (R′) and (h) measured.

A peculiarity sometimes noticed while taking the measurements is that the equilibrium position for a rising column of liquid is often considerably different from that obtained while the column is descending, even though the tube appears to have been thoroughly wetted. The figures quoted above are in such cases

the mean of the two positions. This effect, which is usually negligible in other methods of surface tension measurements is the same which, in an exaggerated form, gives rise to the well-known phenomenon of Jamin's tubes, wherein several atmospheres of pressure are withstood in a capillary by a column of liquid broken into several short indices by air bubbles. The phenomenon is greatly enhanced by the presence of constrictions in the tube which produce conical or at least non-cylindrical liquid indices. It is impossible to account for this by viscosity alone, since this force disappears with the cessation of motion, i. e. at the equilibrium point. In the case at hand, the only feasible explanation seems to be that because of the slowness with which equilibrium is attained, a certain amount of evaporation or drainage must take place on the walls of the capillary, resulting in the formation of a small but finite angle of contact. This creates and actual friction at the line contact, thereby preventing the menisci from reaching their correct equilibrium position under the small forces involved[4].

This contention seems strengthened by the fact that the effect mentioned above is most noticeable in the case of relatively long liquid columns or indices, or when any dissolved impurity is present in the liquid. In the first, the increased viscosity effect of the long liquid index quite noticeably retards the attainment of equilibrium; in the second, any evaporation tends to deposit solute on the walls of the capillary and hinder the reproducibility of the end-point. The absence of any abrupt discontinuity in dimensions of forces in this procedure precludes the possibility of a sharp end-point. This will of necessity limit such an absolute method either to the verification of a theoretical treatment as in the present paper, or, for rough preliminary estimations in the microchemical laboratory.

*Summary.*

This paper consists of a theoretical discussion of the measurement of free surface energy in absolute terms by means of a simple micro-method. The theory is tested and verified experimentally.

[4]) Adam & Jessop. J. C. S. (1925) 1865.

# Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Tüpfelreaktionen.

Von

F. Feigl und E. Fränkel.

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium, Wien.

*(Eingelangt am 8. Oktober 1932.)*

Für den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe von Tüpfelreaktionen war bis 1931 kein Verfahren bekannt[1]. Neuerdings hat R. Kempf[2] hierfür einen sehr eleganten Weg angegeben, der auf der Umsetzung von Bleisulfid mit Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Bleisulfat beruht. Bei Verwendung von auf entsprechendem Papier aufgebrachten kleinen PbS-Mengen lassen sich nach den Angaben von Kempf, die wir bestätigen können, noch sehr kleine Wasserstoffsuperoxydmengen bis 0,5 $\gamma$ $H_2O_2$ durch die Bildung weißer Flecken von Bleisulfat nachweisen. Wir erhielten sogar eine Erfassungsgrenze von 0,04 $\gamma$ $H_2O_2$ bei Verwendung des bekannten Schleicher-Schüll-Tupfpapiers, das zunächst mit einer verdünnten Bleiazetatlösung getränkt und mit $H_2S$-Gas gedämpft und dann getrocknet worden war.

Da es stets wünschenswert ist, für den Nachweis von Stoffen mehrere Verfahren zu besitzen, berichten wir im nachfolgenden über einige Tüpfelreaktionen auf Wasserstoffsuperoxyd, die nach unseren Erfahrungen brauchbar sind und zum Teil noch niedrigere Erfassungsgrenzen bieten als das Verfahren von R. Kempf.

---

[1] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931.

[2] Ztschr. analyt. Chem., **89**, 88 (1932).

*1. Nachweis durch Bildung von Berlinerblau.*

Der Nachweis beruht auf der von L. L. KONINCK[3] erkannten Tatsache, daß Ferri-Ferricyanid in saurer Lösung durch eine Reihe von Reduktionsmitteln, wie Zinnchlorür, Thiosulfat, Sulfit und Nitrit, unter Bildung von Berlinerblau zerstört wird. In gleicher Weise wirkt auch Wasserstoffsuperoxyd.

Ausführung: In zwei benachbarten Vertiefungen einer Tüpfelplatte wird je ein Tropfen einer Reagenslösung (gleiche Volumina 0,4%iger $FeCl_3$-Lösung und 0,8%ig $K_3Fe[CN]_6$) mit je einem Tropfen Wasser, bezw. verdünnter Probelösung versetzt, wonach je nach der Menge an Wasserstoffsuperoxyd eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung, bezw. Niederschlag entsteht.

Erfassungsgrenze: 0,08 $\gamma$ $H_2O_2$.

Grenzkonzentration: 1 : 600.000.

*2. Nachweis durch Entfärbung höherer Nickeloxyde.*

Wie bereits an anderer Stelle[4] berichtet worden ist, wird Wasserstoffsuperoxyd durch Nickelhydroxyd katalytisch zersetzt und aus höheren Nickeloxyden durch Wasserstoffsuperoxyd wieder Ni(II)oxyd, bezw. -Oxyhydrat gebildet. Das Verschwinden der schwarzen Farbe höherer Nickeloxyde bei Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd läßt sich daher zu dessen Nachweis verwenden. Als zweckmäßig hat sich die Benutzung eines Gemenges von Nickelihydroxyd mit einem indifferenten farblosen Körper erwiesen, zum Beispiel eine Paste von $Ni_2O_3$ und $BaSO_4$.

Ausführung: In zwei benachbarten Vertiefungen einer Tüpfelplatte werden hirsekorngroße Mengen der $Ni_2O_3$-Paste gebracht und je ein Tropfen der Probelösung, bezw. Wasser hinzugefügt. Je nach der Wasserstoffsuperoxydmenge tritt eine Entfärbung oder Aufhellung des Niederschlages ein.

Erfassungsgrenze: 0,01 $\gamma$ $H_2O_2$.

Grenzkonzentration: 1 : 5,000.000.

Zur Herstellung der Paste wird Barytwasser mit Bromwasser versetzt und das so gebildete Bariumhypobromit mit Nickelsulfat

[3] Chem. Ztrbl. 1895, 623.

[4] F. FEIGL, K. KLANFER und L. WEIDENFELD, Ztschr. analyt. Chem., **80**, 5 (1929); Collegium, 1929, 589.

zusammengebracht und erwärmt; die Mengenverhältnisse von Ba und Ni sind so zu bemessen, daß ein grauer Niederschlag entsteht, der filtriert und gut gewaschen wird. Der nasse Niederschlag wird in ein dichtschließendes Wägegläschen gegeben und kann so längere Zeit aufbewahrt werden.

### *3. Nachweis durch Bildung von Peroxovanadaten.*

Die bei Vereinigung von Vanadaten mit Wasserstoffsuperoxyd entstehende Gelbfärbung, welche zum Nachweis der beiden Verbindungen geeignet ist, läßt sich auch als Tüpfelnachweis auf Wasserstoffsuperoxyd verwenden. Wie J. Meyer und H. Pawleta[5] festgestellt haben, beruht die Gelbfärbung auf der Bildung von Peroxovanadat

$\left(V\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right)_2(SO_4)_3$, das durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd gemäß:

$$(VO_2)_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \underset{H_2SO_4}{\overset{H_2O_2}{\rightleftharpoons}} 2(VO_2)(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

in die gelbe Orthoperoxovanadinsäure übergeführt wird.

Ausführung: Tüpfelpapier wird mit einer 1%igen angesäuerten Alkalivanadatlösung getränkt und dann getrocknet. Wird ein Tropfen der Probelösung daraufgebracht, so entsteht je nach der Menge des Wasserstoffsuperoxyds nach kurzer Zeit ein gelber bis rosenroter Fleck.

Erfassungsgrenze: $3\,\gamma$ $H_2O_2$.

Grenzkonzentration: 1 : 16.600.

An Stelle der Vanadinreaktion kann auch die bekannte Pertitanreaktion[6] verwendet werden. Die Erfassungsgrenzen sind die gleichen.

### *4. Nachweis durch Reduktion von Goldsalzen.*

Neutrale Goldsalze setzen sich mit Wasserstoffsuperoxyd gemäß:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2O_2 = 6\,HCl + 2\,Au + 3\,O_2$$

[5] Ztschr. analyt. Chem., **69**, 15 (1926).

[6] Schönn, Ztschr. analyt. Chem., **9**, 41 (1870); P. Weller, Ber., **15**, 2599 (1882).

um. Man kann hiervon zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd Gebrauch machen.

Ausführung: Ein Tropfen einer 0,01%igen Goldlösung wird im Mikrotiegel mit einem Tropfen der Probelösung erwärmt. Nach kurzem Erwärmen wird die Lösung rötlich oder bläulich durch kolloides Gold umgefärbt.

Erfassungsgrenze: 0,07 $\gamma$ $H_2O_2$.

Grenzkonzentration: 1 : 714.000.

### *5. Nachweis mit Hilfe von Alkalirhodanid.*

Alkalirhodanide reagieren in saurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln unter Bildung eines gelbroten Niederschlages, bezw. einer ebensolchen Färbung. Die Konstitution der hierbei entstehenden Verbindung ist noch ungeklärt[7]. Auch diese Reaktion läßt sich als Tüpfelreaktion zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd verwenden.

Ausführung: 1 ccm mit Schwefelsäure angesäuerter 5%iger Rhodanidlösung wird mit einem Tropfen einer Probelösung versetzt und erwärmt und bildet sich je nach der Menge des Wasserstoffsuperoxyds ein gelbroter Niederschlag, bezw. eine ebensolche Färbung.

Erfassungsgrenze: 0,7 $\gamma$ $H_2O_2$.

Grenzkonzentration: 1 : 71.400.

Bei der Ausführung des vorstehend beschriebenen sowie anderer einschlägiger Versuche hat uns Herr F. Heysnar unterstützt, wofür wir an dieser Stelle danken.

[7] Vgl. hierzu Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. III, 142.

# Die Verwendung von $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl zur Bestimmung von Ferro- und Gesamteisen in natürlichen Wässern.

Von

Hans Müller.

Aus der biologischen Station Lunz am See, Niederösterreich.

*(Eingelangt am 21. November 1932.)*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben F. Feigl, H. Hamburg und P. Krumholz über eine neue kolorimetrische Bestimmung kleinster Eisenmengen mittels $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl[1] berichtet. Bei Verwendung des Authenrieth'schen Kolorimeters gelingt es noch, Mengen von 14 $\gamma$ in 2 ccm Probenlösung eindeutig zu bestimmen.

Schon nach Erscheinen einer früheren Mitteilung von F. Feigl und H. Hamburg[2] über die Anwendbarkeit dieses Reagens zum empfindlichen Nachweis von Eisen[1] hatte sich, dank dem freundlichen Entgegenkommen des Herrn Dozenten Dr. F. Feigl, die Möglichkeit ergeben, Versuche zum Nachweis von Ferroeisen mit $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl im Lunzer Obersee anzustellen. Die große Empfindlichkeit und vor allem die Unbeirrbarkeit dieser Umsetzung gegenüber Ferri-Ionen und Sauerstoff ließ sie für die Zwecke der Wasseruntersuchung als besonders geeignet erscheinen. Die kürzlich erschienene Arbeit Feigl's gab nun die Möglichkeit, eine quantitative Bestimmungsform für Ferro- und Gesamteisen der natürlichen Wässer auszuarbeiten.

Die im folgenden beschriebene Arbeitsweise unterscheidet sich von der von F. Feigl, H. Hamburg und P. Krumholz mitge-

[1] Ztschr. analyt. Chem., **90**, 199 (1932).
[2] Ztschr. analyt. Chem., **86**, 7 (1931).

teilten lediglich in der Art der Durchführung, die den besonderen Zwecken angepaßt worden ist; mit Hilfe derselben lassen sich noch 0,1 $\gamma$ Eisen in 8 ccm erfassen.

Reagenzien: 1% ige Lösung von $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl in 0,1 n HCl; 0,1 n HCl.

Festes Natriumsulfit, kristallisiert, „zur Analyse" und eine 10% ige Lösung dieses Salzes.

Salzsäure (1 : 1).

Eisenstammlösung[3]. 0,4318 g Ferriammoniumsulfat unter Zusatz von 10 ccm konz. HCl auf 1000 ccm (oder 0,4507 g Ferrikaliumsulfat).

Davon zwei Verdünnungen. Verdünnung 1. 160 ccm Stammlösung unter Zusatz von 2 ccm 5% igem $HgCl_2$ auf 1000 ccm, und Verdünnung 2, eine zehnfache Verdünnung von 1.

1 ccm von Verdünnung 1 enthält 8,0 $\gamma$ Fe, von Verdünnung 2 0,8 $\gamma$.

Vergleichsgefäße: In einer demnächst erscheinenden Arbeit über „Limnologische Feldmethoden"[4] wird eine Arbeitsweise für die Bestimmung von Ammoniak, Nitraten, Phosphaten, Eisen und Kieselsäure beschrieben, die im wesentlichen auf eine Durchführungsart zurückgeht, wie sie Ruttner auf der Deutschen limnologischen Expedition nach den Sundainseln angewendet hat[5]. Die aus ihr hervorgegangenen „Feldmethoden" ermöglichen die Bestimmung der oben angeführten Stoffe in nur 10 ccm Untersuchungswasser bei Vermeidung jedes kostspieligen Kolorimeters. Diese Arbeitsweise hat sich bei Untersuchungen, die im vergangenen Sommer unter ausgesprochen feldmäßigen Bedingungen vorgenommen wurden, bestens bewährt. Aus diesem Grunde wurde die neue Art der Eisenbestimmung der von uns geübten Arbeitsweise angeglichen. Für die Durchführung der Umsetzungen und des Farbvergleiches verwenden wir Röhrchen von 140 mm Länge,

[3] Diese Stammlösung findet auch bei anderen Arbeitsweisen Verwendung (siehe 6). Aus diesem Grunde wurde von der Angabe einer besonderen Einwaage Abstand genommen.

[4] H. Müller, „Limnologische Feldmethoden", erscheint demnächst.

[5] F. Ruttner, Archiv f. Hydrobiologie, Supplementband VIII (Tropische Binnengewässer), S. 205—213.

10 mm lichter Weite, aus farblosem Glas (nicht Jenaer Glas!), die mit einem eingeschliffenen Deckstöpsel versehen sind. Der Deckstöpsel ist so breit gewählt, daß ein Umkippen und damit eine Verunreinigung des Schliffes beim Ablegen vermieden wird. Die Röhrchen tragen eine 10-ccm-Ringmarke (Inhaltsmarke) und in der Höhe der tiefsten Ringmarke einer größeren Anzahl Vergleichsröhrchen eine Strichmarke, die über alle Röhrchen in dieser Höhe gezogen wird (Schichtmarke)[6]. Zur Herstellung einer Dauervergleichsreihe benützen wir beiderseits verschlossene Gefäße gleicher Ausmessung, die etwa 10 mm unterhalb der Deckfläche eine seitliche Öffnung von etwa 2 mm Durchmesser besitzen. Nach dem Einfüllen der Dauerlösung wird diese Öffnung mit einem Kautschukring verschlossen[7].

### *Herstellung der Dauerreihe.*

Durch einen geeigneten Trichter füllt man nun die Dauerröhrchen auf folgende Weise:

1. Stammlösung, 2. Verdünnung: 0 / 0,2 / 0,9 / 1,6 / 2,3 / 3,0 / 3,7 / 4,4 / 5,1 / 5,8 ccm.
   1. Verdünnung: 0,65 / 0,72 / 0,79 / 0,86 / 0,93 / 1,00 cm.
2. Je 2 ccm $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl.

Darauf wird mit einigen Kubikzentimetern Natriumsulfitlösung nachgespült, mit zwei Tropfen (etwa 0,1 ccm) Salzsäure (1 : 1) versetzt, mit Natriumsulfitlösung bis zur Inhaltsmarke aufgefüllt, tüchtig durchmischt, bis zur Schichtmarke abgehebert, zwei Tropfen einer 5%igen $HgCl_2$-Lösung zugefügt, nochmals durchmischt und sodann mit einem Kautschukring verschlossen. Die so hergestellte Dauerreihe entspricht folgenden Litergehalten $Fe^{\cdot\cdot}$ in mg: 0 / 0,02 / 0,09 / 0,16 / 0,23 / 0,30 / 0,37 / 0,44 / 0,51 / 0,58 / 0,65 / 0,72 / 0,79 / 0,86 / 0,93 / 1,00. Sie hält sich monatelang unverändert. (In mehreren Fällen kann seit sechs Monaten keine Ab-

[6] Eine eingehende Schilderung dieser Arbeitsweise wird eine zweite, demnächst erscheinende Arbeit enthalten. Vgl. Fußnote 12.

[7] Alle für unsere Arbeitsweise nötigen Glasgeräte wurden von der Firma Paul Haack, Wien, hergestellt.

nahme des Farbtones beobachtet werden.) Der Zusatz von $HgCl_2$ wurde gewählt, um jeder Möglichkeit einer bakteriellen Zersetzung entgegenzuwirken, obwohl auch in Proben ohne Sublimat- und Natriumsulfitzusatz ein Wachstum von Bakterien oder Schimmelpilzen, selbst nach Monaten, nie beobachtet werden konnte. Offenbar wirkt das Reagens an sich schon keimtötend.

### *Durchführung der Untersuchung.*

### 1. Ferroion.

Ferroionen können in natürlichen Wässern nur dort erwartet werden, wo starker Sauerstoffschwund herrscht, z. B. in den Tiefenschichten mancher Seen. Dieser Fall ist nicht selten. Da Sauerstoffschwund und Kohlensäurezunahme in stehenden Gewässern immer Hand in Hand gehen, und da das Eisen, zum mindesten in Spuren, in allen anstehenden Gesteinen vorhanden ist, wird es in der $O_2$-armen und $CO_2$-reichen Tiefe solcher Seen zu einer mehr oder minder starken Anreicherung von Ferrobikarbonat kommen. Eine Prüfung auf Ferroionen kann also Aufschluß darüber geben, ob in einem See starker Sauerstoffschwund vorhanden ist oder nicht. Diese Feststellung hat vor allem für den Praktiker Bedeutung, da er in vielen Fällen die wesentlich umständlichere Sauerstoffbestimmung auf diese Art wird vermeiden können. Das Schöpfgerät für das Probenwasser muß natürlich dieselben Bedingungen erfüllen, wie sie auch für die einwandfreie Gewinnung von Proben für die Sauerstoffbestimmung gestellt werden müssen: völliger Ausschluß einer Verunreinigung durch die $O_2$-reichen Wasserschichten und durch den Luftsauerstoff. Ein einfaches und genau arbeitendes Schöpfgerät, das den gestellten Anforderungen entspricht, ist die RUTTNER'sche Schöpfflasche[8, 9].

Zur Bestimmung des Ferro-Eisens verfährt man in folgender Weise: Eine Anzahl Vergleichsröhrchen wird mit 2 ccm Reagens versehen und in verschlossenem Zustand an den Ort der Probenentnahme gebracht. Aus der Schöpfflasche läßt man nach

[8] Hergestellt von der Firma W. Schweder, Kiel.

[9] F. RUTTNER, Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. IX, Teil 2, 1. Hälfte, S. 523 u. 524.

Anbringung einer entsprechend langen Glasspitze in ein mit Reagens beschicktes Vergleichsröhrchen langsam Probenwasser bis zur Inhaltsmarke zufließen, wobei man darauf zu achten hat, daß die Spitze des Glasrohres eben in die Lösung, bezw. Mischung eintaucht, verschließt, schwenkt einige Male um, läßt fünf Minuten stehen und hebert sodann bis zur Schichtmarke ab. Die Anwesenheit von Ferroionen verrät sich sofort durch Auftreten einer mehr oder minder starken Rotfärbung. Der Farbton hat nach fünf Minuten seine größte Tiefe erreicht und behält sie monatelang unverändert. Der Farbvergleich erfolgt durch Schätzung gegen die Dauerreihe. Die Eigenfarbe des Wassers, die man bei starkem Sauerstoffschwund wohl immer zu erwarten hat, würde die Bestimmung störend beeinflussen. Man schaltet sie auf Grund des WALPOLE'schen Prinzips nach RUTTNER[10] auf folgende Weise aus: In je ein Vergleichsröhrchen, das 2 ccm 0,1 n HCl enthält, wird Probewasser bis zur Inhaltsmarke eingefüllt, umgeschwenkt und bis zur Schichtmarke abgehebert. Man wähle für jedes Vergleichsröhrchen, in dem die Reaktion durchgeführt wurde, ein Vorschaltröhrchen, bei dem der Abstand der beiden Marken ungefähr dem des entsprechenden Reaktionsgefäßes entspricht. Dabei verursacht ein Unterschied im Markenabstand des Röhrchenpaares von 1 bis 2 mm noch keinen meßbaren Fehler. Das Vorschaltröhrchen wird nun in einem geeigneten Vergleichsgestell (siehe [10], RUTTNER, Seite 205; sowie [1] und [12]) über das Dauerröhrchen gestellt, während vor das Probenröhrchen ein solches mit destilliertem Wasser geschaltet wird. In der Durchsicht gegen eine Milchglasplatte zeigt sich nun bei Wahl des geeigneten Dauerröhrchens in beiden Röhrchenpaaren die gleiche optische Summe von Reaktions- und Eigenfarbe. Die Schätzung innerhalb der einzelnen Stufen der Dauerreihe gelingt ohne Schwierigkeit bis auf 0,2 ccm der verdünnten Stammlösung 2, das ist 0,02 mg Fe im Liter, bei Verwendung von 8 ccm Probenwasser. Je nach den gestellten Ansprüchen kann man die Stufen der Vergleichsreihe kleiner oder größer wählen, jedoch nicht kleiner als 0,02 ccm der 2. Verdünnung der Stammlösung.

---

[10] F. RUTTNER, Archiv f. Hydrobiologie, Supplementband VIII (Tropische Binnengewässer), S. 205—213.

## 2. Gesamteisen.

Bei dieser Bestimmung zeigt sich als besonderer Vorteil der neuen Reaktion, daß Ferro- und Gesamteisen nicht bloß durch dieselbe Umsetzungs a r t bestimmt werden können, sondern überdies in ein und demselben Umsetzungs g e f ä ß mit der gleichen Probe. Nach Durchführung des Farbvergleiches für die Ferrobestimmung fügt man zu jedem Röhrchen einige Kristalle Natriumsulfit (etwa 0,6 g)[11] und zwei Tropfen Salzsäure 1 : 1 (etwa 0,1 ccm) und schwenkt um, bis sich die Kristalle gelöst haben, was ungefähr fünf Minuten dauert. In dieser Zeit ist auch die Reduktion des Ferri-Eisens vollständig. Vor dem Farbvergleich mit der Dauerreihe beschickt man auch die Vorschaltröhrchen in der gleichen Weise mit Natriumsulfit und Salzsäure, da eine Veränderung der Eigenfarbe durch die geänderte H-Ionenkonzentration und vor allem durch das gebildete $SO_2$ in den meisten Fällen eintreten wird. Die Durchführung des Farbvergleiches erfolgt in der geschilderten Weise. Sollte die Färbung stärker sein als die des höchsten Gehaltes der Dauerreihe, so verdünnt man in einem Meßkolben geeigneten Inhaltes und vergleicht in einem Röhrchen nach Auffüllen bis zur Schichtmarke neuerlich gegen die Dauerreihe. Bei der Ausrechnung muß das geänderte Verhältnis von Reagensmenge (2 ccm) und verdünnter Probe berücksichtigt werden. Eine Herstellung höherer Gehalte für die Dauerreihe empfiehlt sich nicht, da der Vergleich tiefer Farbtöne ungenau wird. In vielen Fällen wird durch die Verdünnung die Eigenfarbe derart verringert, daß man von der Verwendung eines Vorschaltröhrchens ab-

Übersicht über die Eigenschaften der Umsetzung.

| Tiefster Farbton nach Minuten | Beständigkeit | Kleinste bestimmbare Menge | | Kleinster bestimmbarer Unterschied | | Größte zulässige Menge | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | in 8 cc γ | umger. auf mg/l | in 8 cc γ | umger. mg/l | in 8 cc γ | umger. mg/l |
| 5 | monatelang | 0,1 | 0,02 | 0,1 | 0,02 | 8,0 | 1,0 |

[11] Besondere Versuche haben ergeben, daß die Menge Natriumsulfit keinen merkbaren Einfluß auf den Farbton hat.

sehen kann. Doch muß eine Entscheidung darüber dem einzelnen Fall angepaßt werden.

Bevor einige von den Ergebnissen mitgeteilt werden, die mit dieser neuen Arbeitsweise erhalten wurden, sei noch die Beobachtung mitgeteilt, daß die Bestimmung des Gesamteisens als

Ferro- und Gesamteisengehalt einiger Seen.

| 1. Tiefe m | 2. Temperatur °C | 3. $Fe^{\cdot\cdot}$ | 4. $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (reduz.) | 5. $Fe^{\cdot\cdot}$ in % von 4. | 6. KCNS (oxydiert) | 7. $O_2$ | 8. $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Pipurgersee (Tirol). (23. September 1932.)* | | | | | | | |
| 6 | 13,2 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 13,2 | · |
| 15 | 5,0 | Spur | 0,04 | 0 | 0,02 | 0,8 | · |
| 20 | 4,6 | 0,90 | 0,90 | 100 | 0,82 | 0 | · |
| 20,5 | Grund | | | | | | |
| *Hüttensteinersee (Salzburg). (Krottensee.) (16. Oktober 1932.)* | | | | | | | |
| 40 | 5,0 | 17,00 | 17,00 | 100 | 16,00 | 0 | 60,0 |
| 41 | Grund | | | | | | |
| *Obersee bei Lunz (Niederösterreich). (27. Oktober 1932.)* | | | | | | | |
| 11 | 5,18 | 0,56 | 1,68 | 33 | 1,30 | 0,34 | 22,8 |
| 13 | 4,65 | 3,48 | 3,60 | 97 | 3,50 | 0,16 | 26,4 |
| 14 | 4,59 | 3,72 | 3,84 | 97 | 3,80 | 0,13 | 26,0 |
| 14,3 | Grund | | | | | | |
| *Derselbe. (3. November 1932.)* | | | | | | | |
| 12 | 4,39 | 0,16 | 0,30 | 50 | 0,25 | 8,53 | · |
| 14 | 4.39 | 0,18 | 0.30 | 60 | 0,25 | · | · |
| 14,6 | 4,40 | 0,37 | 0,50 | 74 | 0,40 | · | · |
| 15 | 4,42 | 0,60 | 0,80 | 75 | 0,70 | 5,97 | · |
| 15,3 | Grund | | | | | | |

Die Angabe der Mengen erfolgte in mg/l. — In Spalte 4 sind die Werte angeführt, die nach der Reduktion mittels Natriumsulfit erhalten wurden, in Spalte 6 die Gesamteisenmengen, bestimmt mit Kaliumrhodanid nach vorhergegangener Oxydation.

Ferriion auf die übliche Art mittels Kaliumrhodanid nach vorhergegangener Oxydation[12] in natürlichen Wässern nicht immer dieselben Werte ergibt wie die geschilderte Reduktionsmethode. Es liegt die Vermutung nahe, daß die üblichen Oxydationsverfahren, bei denen nicht zur Trockene eingedampft wird, nicht imstande sind, alles organisch gebundene oder adsorptiv festgehaltene Eisen in eine reaktionsfähige Form zu bringen, während dies bei der Reduktion mit Natriumsulfit — mindestens teilweise — gelingt. Genauere Untersuchungen darüber werden angestellt.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch die Unterstützung seitens der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe ermöglicht, wofür ich auch an dieser Stelle danke.

[12] H. Müller, Arbeitsweise und Ergebnisse bei der Untersuchung der biochemischen Schichtung in den Lunzer Seen. Erscheint demnächst.

# Mikromassanalyse unter Benützung von Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon als Indikator (Merkurimetrie).

Von

J. V. Dubský und J. Trtílek.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität Brno.

*(Eingelangt am 23. November 1932.)*

Im Sommer 1932 hatte der eine von uns (T.) mit Erfolg mercurimetrisch Chlorbestimmungen unter Benützung von Diphenylcarbazid als Indikator ausgeführt. Wir haben nun versucht, diese erfolgreiche Methode auf die Mikromaßanalyse zu übertragen, und berichten in dieser Mitteilung über die im analytischen Institut ausgeführten Versuche.

Die große Empfindlichkeit der Reaktion der Quecksilberionen mit Diphenylcarbazid und besonders mit Diphenylcarbazon ermöglicht deren Verwendung als Indikatoren in der mercurimetrischen Mikromaßanalyse. Die intensive violettblaue Färbung zeigt das Ende der Titration sehr genau an, das heißt den ersten überschüssigen Mikrotropfen der zufließenden n/100-Lösung von Mercurinitrat, den die zu titrierenden Chlorionen nicht mehr als wenig dissoziiertes Quecksilberchlorid zu binden vermögen. Es liegt demnach der mercurimetrischen Bestimmung die Gleichung

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \longrightarrow HgCl_2$$

zugrunde.

Die violettblaue Färbung wird wahrscheinlich in beiden Fällen durch die Bildung einer Komplexverbindung mit Diphenylcarbazon verursacht, die in 0,2n-Salpetersäure nur sehr wenig löslich ist; da andere Metalle (mit Ausnahme der Chromate und Molybdate) mit Diphenylcarbazon in saurer Lösung nicht reagieren, so ist es möglich, die mercurimetrische Titration auch in Gegenwart der Schwermetallsalze auszuführen.

Frisch bereitete 2%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazid ist fast farblos, färbt sich aber mit der Zeit rötlich. Die alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon ist rot gefärbt, wird jedoch mit einigen Tropfen der 0,2n-Salpetersäure, wie sie bei der Titration verwendet wird, gelb verfärbt.

Diphenylcarbazid reagiert im Beginn mehr mit blauer Farbe, die dann unter dem Einfluß der Azidität der Lösung ins Violette übergeht; Diphenylcarbazon zeigt intensiv violetten Farbenübergang, so daß seine Verwendung vorteilhafter ist (obgleich das Präparat teurer ist), da der intensiver gefärbte Übergang das Titrationsende viel schärfer erkennen läßt.

Die Mikromaßanalyse wurde ausgeführt unter Berücksichtigung der Angaben und Vorschriften von J. Mika[1] für die Permanganometrie und Mikroacidimetrie.

Gleichzeitig verfolgten wir das Ziel der praktischen Verwertung der Mikrotitration, indem wir den Titer der 0,01n-Lösung von Mercurinitrat stets unter denselben Bedingungen bestimmten, um einen eventuellen Indikatorfehler auszugleichen.

1 ccm der verwendeten 0,01n-Mercurinitratlösung entspricht 0,3546 mg Cl. Nach dem vorhandenen Prozentgehalt des Chlors wählen wir die Einwaage so, daß der Verbrauch mehr als 2 ccm sei, damit eventuelle Fehlergrenze nicht 0,1% beim genauen Einhalten der erwähnten Arbeitsbedingungen übersteigt.

*0,01n-Lösung von Quecksilbernitrat und Feststellung des Titers.*

a) Diphenylcarbazid als Indikator.

Die verwendete Lösung soll womöglich schwach sauer sein, um die Empfindlichkeit des Indikators nicht zu erniedrigen; deshalb

[1] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 268 (1929); Mikrochemie, **IX**, 143 (1931), **X**, 384 (1931).

ist es vorteilhaft, sich zuerst n 10-Lösung zu bereiten (durch Auflösen von 16,23 g Quecksilbernitrat in 1000 ccm Wasser, unter Verwendung von 1 bis 2 ccm konzentrierter Salpetersäure) und 100 ccm davon zu verdünnen auf 1000 ccm.

Beim Verdünnen fällt infolge Hydrolyse eine kleine Menge eines gelben Niederschlages aus und deshalb ist es vorteilhaft, nach 24 Stunden den Niederschlag abzufiltrieren und erst dann den Titer durch Titration mit einer Lösung von Kaliumchlorid von bekannter Konzentration (0,7394 g Kaliumchlorid, Präparat E. Merck „pro analysi", gelöst in 1000 ccm Wasser) zu bestimmen.

Diphenylcarbazid wurde verwendet in 2%iger alkoholischer Lösung, und zwar benötigten 10 ccm der zu titrierenden Lösung etwa fünf Tropfen.

10 ccm der erwähnten Lösung von Kaliumchlorid wurden mit einigen Tropfen 0,2n-Salpetersäure angesäuert, fünf Tropfen der Indikatorlösung zugefügt und in der Kälte mit der annähernd 0,01n-Lösung von Quecksilbernitrat langsam titriert. Die Titration ist beendet beim Auftreten der rötlichvioletten Farbe; nach einer halben Minute wird mit Hilfe einer Lupe die Mikrobürette abgelesen. 10 ccm Kaliumchlorid benötigen im Mittel von fünf Titrationen 8,98 ccm 0,01n-$Hg(NO_3)_2$, 10 ccm der Lösung von Kaliumchlorid entsprechen theoretisch 3,516 mg Cl, 8,98 ccm der n 100-Lösung Quecksilbernitrat ergaben 3,516 mg Cl, folglich ist der Faktor der Lösung 1,104.

### b) Diphenylcarbazon als Indikator.

Die Ausführung der Titration, die Feststellung des Faktors ist genau dieselbe wie beim Diphenylcarbazid, nur ist der Farbenübergang bei der Verwendung der gleichen Menge des Indikators intensiver, so daß man das Ende der Titration viel schärfer erfassen kann.

Die verwendete 2%ige Lösung des Diphenylcarbazons ist rot gefärbt und übergeht bei Zugabe einiger Tropfen 0,2n-Salpeter-

säure in Gelb; bei kleineren Konzentrationen wird die Lösung überhaupt entfärbt.

10 ccm der erwähnten Kaliumchloridlösung benötigten im Mittel 8,90 ccm der n/100-Quecksilbernitratlösung, so daß deren Faktor sich zu 1,114 berechnet. Die gefundene Differenz bei der Titration mit Diphenylcarbazid, bezw. Diphenylcarbazon kann wohl dadurch erklärt werden, daß Diphenylcarbazon einen viel intensiveren Farbenübergang liefert, so daß die Feststellung des Titrationsendes schärfer erfaßt wird. In Übereinstimmung damit sind die Analysenresultate beim Diphenylcarbazon niedriger.

*Chlorbestimmung im Kaliumchlorid in Gegenwart von Schwermetallsalzen.*

Der Einfluß der Schwermetallsalze auf die Titration wurde bei der erwähnten Kaliumchloridlösung ausprobiert, wobei die Titration unter genau denselben Bedingungen ausgeführt wurde wie die Titerstellung des Quecksilbernitrats.

Bei der Zugabe der 2%igen alkoholischen Lösung des Diphenylcarbazons zu den erwähnten Lösungen tritt gelbrote oder rote Färbung auf, eventuell auch Niederschläge des Metalls mit Diphenylcarbazon. Bei Zugabe von 0,5 bis 2 ccm 0,2n-Salpetersäure wird dem vorgebeugt, und die Lösung verbleibt höchstens zuweilen schwach gelblich gefärbt.

Kupfersulfat gibt mit dem Indikator sofort intensive Rotfärbung, Kupferacetat einen violettroten Niederschlag, der jedoch sich leicht in 0,2n-Salpetersäure auflöst.

Es ist vorteilhafter, die Säure vorher zuzugeben, da dann der Verbrauch an Säure kleiner ist. Ein Säureüberschuß vermindert die Empfindlichkeit des Indikators, d. h. die Genauigkeit der Titration.

Die Titrationstabelle gibt eine klare Übersicht der erzielten Resultate.

| ccm 0.01n-KCl | Fremdmetalle | ccm 0,2n-$HNO_3$ | Verbrauch ccm $HgNO_3$ | Differenz gegen Titration des reinen KCl: |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 1 ccm n-$CuSO_4$ | bis zum Auflösen des Niederschl. | 8,86 | —0,04 ccm |
| 10 | 1ccm n-Cu/acet./$_2$ | " | 8,88 | —0,02 |
| 10 | 1 ccm n-Co/$NO_3$/$_2$ | 3 ccm | 8,92 | 0,02 |
| 10 | 2,5 ccm n/10-$FeSO_4$ | 1 ccm | 8,90 | 0,00 |
| 5 | 1 ccm n/10-$CdSO_4$ | 1 ccm | 4,51 | 0,01 |
| 5 | 1 ccm $CaSO_4$ | 1 ccm | 4,50 | 0,00 |

### *Chlorbestimmung im Bariumchlorid.*

4,45 mg Bariumchlorid (Merck, pro analysi) wurden in einigen Kubikzentimetern Wasser gelöst, zugefügt 1 ccm 0,2n-Salpetersäure und 3 Tropfen Diphenylcarbazid als Indikator. Die Titration wurde ausgeführt mit der erwähnten 0,01n-Lösung von Quecksilbernitrat (F . . . 1,114). Der Farbenübergang zum Schluß der Titration ist rosaviolett und entspricht 1 bis 2 Mikrotropfen.

Verbraucht wurden 3,26 ccm der n/100-Quecksilbernitratlösung, welche 1,29 mg Cl entsprechen, d. h. 28,94% Cl.

Theorie: 29,03% Cl.

Derselbe Titrationsversuch wurde ausgeführt mit 6,03 mg Bariumchlorid unter Verwendung von Diphenylcarbazid als Indikator, wobei auch der Faktor der n/100-Quecksilbernitratlösung mit demselben Indikator zu 1,104 bestimmt wurde. Der Verbrauch von 4,49 ccm $Hg(NO)_2$ entspricht 1,76 mg Cl, d. h. 29,15% Cl.

### *Chlorbestimmung im Kupferchlorid.*

4,25 mg $CuCl_2 . 2\,H_2O$ verbrauchten 4,57 ccm n/100 $Hg(NO_3)_2$ (F . . 1,088) unter Verwendung von 3 Tropfen der alkoh. Lösung des Diphenylcarbazids und einigen Tropfen 0,2n-Salpetersäure. Dies entspricht: 1,76 mg Cl, d. h. 41,48% Cl.

Theorie: 41,61% Cl.

Nur diese Beispiele seien angeführt. Erwähnt sei jedoch, daß bei der Titration des Chlors in Ferrisalzen eine genügende Menge

Salpetersäure zugefügt werden muß, um den regelmäßigen Farbenumschlag zu erhalten.

*Zusammenfassung.*

Die große Empfindlichkeit der Reaktion des Diphenylcarbazids und insbesondere des Diphenylcarbazons mit den $Hg^{\cdot\cdot}$ ermöglicht deren Verwendung in der Mikromercurimetrie. Der intensiv blauviolette Farbenübergang gestattet beim Einhalten der richtigen Azidität genaue Feststellung des Halogens, auch in Gegenwart von Schwermetallsalzen.

# Eine mikroacidimetrische Methode für die Nickelbestimmung.

Von

J. V. Dubský und E. Hauer.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität Brno.

*(Eingelangt am 20. November 1932.)*

H. Grossmann und B. Schück[1] haben in dem Dicyandiamidin ein äußerst empfindliches Reagens für den Nachweis von Nickel gefunden, und H. Grossmann[2] hat eine neue gravimetrische Methode für die Nickelbestimmung und zugleich für seine Trennung von den übrigen Metallen mit Hilfe des Dicyandiamidins ausgearbeitet.

In den weiteren Arbeiten der genannten Autoren[3] wurde diese Methode vervollkommnet, und in der letzten Arbeit zieht H. Grossmann bereits die maßanalytische an Stelle der gravimetrischen Bestimmung in Betracht. Er empfiehlt die Anwendung der Zyankaliummethode nach Moore und nach Campbell und Andrews, die er mit der Verwendung von Dicyandiamidin verbindet.

Auf Grund dieser Arbeiten hat P. Fluch[4] eine neue acidimetrische Methode für die Nickelbestimmung mit Hilfe des Dicyandiamidins ausgearbeitet.

Das Nickelsalz des Dicyandiamidins hat die Zusammensetzung $Ni\,(C_2H_5N_4O)_2 + 2\,H_2O$; für die Konstitution der Verbindung

---

[1] Ber., **39**, 3356 (1906).

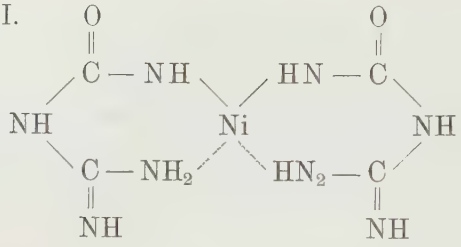
[2] Ztschr. angew. Chem., **20**, 929 (1907).

[3] Ztschr. angew. Chem., **20**, 1642 (1907), Ztschr. angew. Chem., 1230 (1909).

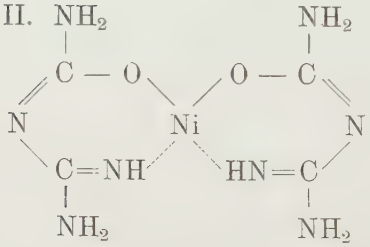
[4] Ztschr. analyt. Chem., **69**, 232 (1926).

kommen die Formeln von Innerkomplexsalzen nach I und II in Betracht.

I.



II.



Formel I führt L. Tschugaeff[5], Formel II R. Weinland[6] an. Das Nickelsalz des Dicyandiamidins ist äußerst leicht in verdünnten Säuren löslich und daher sehr gut für die maßanalytische Bestimmung geeignet. Als Indikator verwendet P. Fluch Methylrot (Dimethylaminoazobenzol-o-carbonsäure).

Der genannte Autor hat festgestellt, daß die Titration nach folgender Gleichung verläuft:

$$Ni(C_2H_5N_4O)_2 + 4\,HCl \longrightarrow NiCl_2 + 2(C_2H_6N_4O\,.\,HCl),$$

daß also das Nickel bei der Titration aus der komplexen, nicht ionisierten Form in die ionisierte und die organische Base dabei in das dissoziierte Hydrochlorid übergeht:

$$Ni + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow Ni^{\cdot\cdot} + H_2$$

Auf Grund dieser Feststellung und auf Grund der Angaben von H. Grossmann und B. Schück[7] über die Empfindlichkeit der Re-

[5] Ber., **40**, 1975 (1907).

[6] Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (Leipzig).

[7] Ztschr. angew. Chem., **20**, 1642 (1907).

aktion des Nickels mit dem Dicyandiamidin (es ist ihnen gelungen, die Gegenwart von 0,005 mg Nickel in 1 g Lösung durch deutliche Gelbfärbung, 0,5 bis 1,0 mg Nickel in 5 ccm Lösung durch sofortiges oder späteres Ausfällen des charakteristischen gelben Niederschlages des Nickelsalzes des Dicyandiamidins festzustellen) haben wir diese Methode für die mikroacidimetrische Nickelbestimmung ausgearbeitet, wobei wir die Angaben von J. Mika[8] berücksichtigt haben.

Die verwendete 0,1n-Salzsäure wurde aus „Fixanal" der Firma De Haën für n-Salzsäurelösung hergestellt, deren Titer nach entsprechender Verdünnung mit Hilfe von Natriumkarbonat kontrolliert wurde.

Bei der Titerstellung wurde, ähnlich wie W. D. Treadwell[9] angibt, verfahren: das angegebene Verfahren für n-Salzsäure haben wir für die Titerstellung von 0,1n HCl zur Mikrotitration modifiziert.

Nach gewöhnlichem Trocknen und schwachem Glühen von Natriumbikarbonat auf kleinem Flämmchen, wobei darauf zu achten ist, daß es nicht zusammensintere, und nach Erkalten im Exsikkator konnte die für die Titerbestimmung notwendige Menge in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel auf einer Mikrowaage eingewogen werden.

Das Natriumkarbonat wurde dann sorgfältig in ein Becherglas gespült und als Indikator Methylrot hinzugefügt, und zwar drei Tropfen, da es wichtig ist, daß dann bei den einzelnen Titrationen immer die gleiche Menge des Indikators verwendet werde, nachdem derselbe einen gewissen Verbrauch hat, der bei der Mikrotitration im Falle der Verwendung von verschiedenen Mengen einen merklichen Fehler verursachen könnte.

Die Lösung wurde mit der erwähnten 0,1n-Salzsäure titriert, die aus einer Mikrobürette zugetropft wurde. Das Ende der Bürette war mit einer Ausflußkapillare von genügender Enge und Länge versehen, damit ein eventueller, durch zu große Tropfen

[8] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 268 (1929); Mikrochemie, **IX**, 143 (1931), **X**, 384 (1931).

[9] Lehrbuch, **II**, 475 (1922).

hervorgerufener Fehler vermieden oder wenigstens verringert werde.

Der Farbenumschlag läßt sich bei Verwendung von 0,1n-Salzsäure sehr genau erkennen, besonders bei Anwendung einer Vergleichslösung.

Der so festgestellte Faktor kann durch Hinzufügen der berechneten Wasser- oder Säuremenge so verbessert werden, daß er sich nicht merklich von 1 unterscheidet.

Die zu analysierende Substanz wiegen wir in der gleichen Weise wie das erwähnte Natriumkarbonat im Wägegläschen auf der Mikrowaage.

Handelt es sich um die Herstellung einer Lösung für eine Reihe von Analysen, dann wiegen wir eine größere Menge der Substanz und lösen in einem Meßkolben. Die für die Analyse nötige Menge pipettieren wir mit einer Mikropipette. (In unserem Falle wurden geeichte Meßkolben und Pipetten verwendet.)

Der Lösung des Nickelsalzes fügen wir einige Tropfen konzentrierter Salzsäure und nach Erwärmen einen Überschuß von Dicyandiamidinsulfat hinzu und lassen so lange Kaliumhydrooxydlösung zufließen, bis entweder der charakteristische Farbenumschlag nach Gelb eintritt oder das gelbe Salz des Dicyandiamidins auszufallen beginnt.

Damit sich das Nickelsalz quantitativ abscheiden kann, muß man einige Stunden warten (am besten über Nacht stehenlassen).

Hierauf filtrieren wir den Niederschlag durch ein kleines Filter und waschen sorgfältig mit Wasser, dem gegebenenfalls ein Tropfen verdünntes Ammoniak hinzugefügt wird, und dann mit reinem destilliertem Wasser so lange, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr gibt, was man mit Hilfe von Phenolphthalein kontrollieren kann.

Nun wird der Niederschlag so sorgfältig als möglich mit einem möglichst kleinen Quantum Wasser vom Filter in ein Becherglas gespült und mit 0,1n-Salzsäure unter ständigem Rühren titriert.

Bei der Titration löst sich der Niederschlag (die Eigenfarbe der Lösung des Niederschlages stört nicht), und ihr Ende zeigt der Indikator durch Farbenumschlag nach Rot an.

Für die Mikrotitration wäre es sehr günstig gewesen, 0,01 n-Salzsäurelösung zu verwenden, damit bei größerem Verbrauch der Ablesefehler relativ kleiner werde, und um für die Analyse kleinere Substanzmengen verwenden zu können. Es ist aber leider bei dieser Verdünnung nicht möglich, den Farbenumschlag und damit das Ende der Titration genau feststellen zu können, wobei noch in Betracht zu ziehen ist, daß der sich langsam lösende Niederschlag auch eine Verschleierung des Farbenumschlages verursacht.

Analysenfehler, die durch den sogenannten „Tropfenfehler" entstanden sind, und zwar beim Hinzufügen von Säuretropfen unmittelbar vor dem Farbenumschlag, werden dadurch korrigiert, daß wir die Salzsäurelösung unter denselben Bedingungen gestellt haben, wie wir später titrieren. Die größten Fehler können bei unvorsichtigem Herunterspülen des Niederschlages vom Filter oder bei ungenügendem Waschen desselben entstehen.

Zum Schlusse seien noch einige unserer zahlreichen Analysenergebnisse angeführt.

Analysiert wurden verschiedene Mengen von reinstem, aus Wasser umkristallisiertem Nickelsulfat, dessen theoretischer Nickelgehalt 20,90% Ni beträgt, was auf makro- und elektroanalytischem Wege bestätigt wurde.

1 ccm 0,1n-HCl ... 1,467 mg Ni

| | Verbrauch | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| Angew. mg Sbtz. | ccm n/10-HCl | mg Ni | % Ni |
| 6,57 | 0,93 | $1{,}36_4$ | 20,77 |
| 7,28 | 1,03 | $1{,}51_1$ | 20,75 |
| 8,69 | 1,23 | $1{,}80_4$ | 20,88 |
| 11,32 | 1,63 | $2{,}39_1$ | 21,12 |
| 13,78 | 1,95 | $2{,}86_1$ | 20,67 |
| 15,14 | 2,15 | $3{,}15_4$ | 20,82 |

Weiters wurde eine Lösung einer unbekannten Probe analysiert, die auf 1 ccm 1,00 mg Substanz enthielt. Der Prozentgehalt an Nickel wurde auf gravimetrischem und elektrolytischem Wege festgestellt und betrug 43,20% Ni.

| Angew. ccm Lsg. | Verbrauch ccm n/10-HCl | Gefunden mg Ni | % Ni |
|---|---|---|---|
| 5,00 | 1,47 | $2,15_6$ | 43,13 |
| 5,00 | 1,48 | $2,17_1$ | 43,42 |
| 10,00 | 2,96 | $4,34_2$ | 43,42 |
| 10,00 | 2·95 | $4,32_8$ | 43,28 |
| 15,00 | 4,42 | $6,48_4$ | 43,23 |
| 15,00 | 4,43 | $6,49_9$ | 43,32 |

# Sammelreferat.

## Aluminium, Chrom, Eisen*, Titan, Uran.

Von

**Kurt Heller.**

Prag.

## Einleitung.

*(Eingelangt am 17. Juni 1932.)*

Literatur über die bis 1926 gesammelten Erfahrungen über Nachweis und Bestimmung von Aluminium, Chrom, Eisen, Titan und Uran findet sich in den Büchern von F. Emich[1] und den Referaten von A. Benedetti-Pichler[2].

Seither sind sehr beachtenswerte Ergebnisse auf dem Gebiete der mikrochemischen Analyse von Schwermetallen zu verzeichnen. Einen großen Anteil daran haben die Arbeiten und Anregungen von F. Emich. So stellt die von Emich erdachte Mikromethode zur Auffindung von Schwermetallspuren durch deren Abscheidung an Mikroelektroden einen großen Fortschritt dar. Bisher wurde ihre Anwendung von H. Brenneis[3] für den Nachweis von Kupfer, Silber, Gold und Blei an Mengen von der durchschnittlichen Größenordnung $10^{-9}$ g erprobt; das Verfahren dürfte auch für die Spurensuche einiger der hier zu besprechenden Metalle sehr brauchbar sein.

Weitere große Fortschritte sind durch Untersuchungen — be-

* Vgl. auch das nachfolgende Sammelreferat über „Mikrobestimmung des Eisens in biologischem Material" von Z. Stary.

[1] Mikrochemisches Praktikum (1931) und Lehrbuch der Mikrochemie (1926), Bergmann-Verlag, München.

[2] Mikrochemie, **IV**, 33 bis 36 und 116 bis 117 (1926), ferner „Fortschritte der Mikrochemie", 220 bis 223 und 325 bis 327 (1928), Verlag Deuticke, Wien.

[3] Mikrochemie, **IX**, 385 (1931).

sonders von F. Feigl und Mitarbeitern — zu verzeichnen, die darauf hinzielen, das Komplexbindungsvermögen gewisser organischer Substanzen mikroanalytisch auszuwerten. Mit Hilfe der Tüpfelanalyse[4] gelingt oft der einfache spezifische Nachweis von Mikromengen. Eine weitere Bereicherung der Mikroanalyse im gleichen Sinne stellt das Heranziehen von katalytischen Reaktionen zum Nachweis dar, wie besonders von F. L. Hahn und F. Feigl an meist gut verwendbaren Beispielen gezeigt wurde. Über die Methodik der Kristallfällungen zur Erkennung der hier zu besprechenden Kationen ist in den letzten Jahren verhältnismäßig wenig veröffentlicht worden. Beachtenswert sind auch die Versuche zur mikrochemischen Auswertung von Fluoreszenzerscheinungen[5]. Auch auf die Veröffentlichung von G. v. Hevesy[6], welcher auf die Bedeutung röntgenspektrographischer Methoden für die Mikroanalyse aufmerksam macht, sei hingewiesen.

In zahlreichen Arbeiten wurden spektralanalytische Methoden angewandt und besonders die Möglichkeiten ihrer Anwendung zur quantitativen Analyse bedeutend erweitert. Es sind vor allem drei Methoden, die mit gutem Erfolg ausgebaut wurden und hier nebst den zur näheren Orientierung dienenden Büchern genannt seien.

1. Die älteste Methodik der „letzten Linien" nach W. Hartley und A. de Grammont. (Siehe F. Löwe, „Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente", 1928, Steinkopff-Verlag, Dresden.)

2. W. Gerlach und E. Schweitzer („Die chemische Emissionsspektralanalyse", Voss-Verlag, Leipzig, 1930) haben das absolute Verfahren der homologen Linienpaare ausgebaut.

3. Schließlich arbeitet H. Lundegardh („Die quantitative Spektralanalyse", Jena, 1929) nach dem Prinzip der Leitlinien ausschließlich mit Lösungen, so daß die Anwendbarkeit für biologische Zwecke besonders gegeben erscheint. Die Methode soll genauer sein als das absolute Verfahren, ein Vorteil, der freilich mit größerem Aufwand an Zeit und Hilfsmitteln bezahlt werden muß.

[4] Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1931, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

[5] M. Haitinger, F. Feigl und A. Simon, Mikrochemie, X, 117 (1932).

[6] Emich-Festschrift, 163 (1930).

Ferner wurde auf quantitativem Gebiet im Oxin (1, 8, Oxychinolin) von R. Berg und F. L. Hahn ein gutes Mikroreagens gefunden. Der geringe Prozentgehalt der Oxinverbindungen an Metall sowie ihre Trocknungsmöglichkeiten bei tiefer Temperatur erscheinen für Mikrobestimmungen sehr vorteilhaft.

Für das $10^{-3}$-Verfahren[7] hat sich die Anwendung der von F. Emich erdachten Filterstäbchen sehr gut eingeführt und bewährt, wie besonders die Arbeiten seines Schülers A. Benedetti-Pichler samt Mitarbeitern zeigen. Die Krönung dieser arbeitsreichen Bemühungen bildet die Analyse eines seltenen Berylliumminerals (Kolbeckit), in welchem mit Einwaagen von 3 bis 5 mg sechs Bestandteile, nämlich $SiO_2$, $P_2O_5$, Al, Fe, Be und Ca (Mg) getrennt und bestimmt wurden[8].

Auf Emich's Anregung hat E. Wiesenberger[9] ein Gammaverfahren, bezw. Dekagammaverfahren[7] für Rückstandsbestimmungen und Elektrolysen unter Anwendung einer elektromagnetischen Waage angegeben. Der Ausbau dieser Methodik könnte „die Grenzen unseres experimentellen Könnens nicht unerheblich erweitern".

## Qualitativer Teil.

Aluminium: P. Dudroit und Chr. Zbinden[10] finden Aluminium durch spektroskopische Analyse von Organaschen in Lungen, Herz, Nieren und Nebennieren, ferner spurenweise in Hoden und Pankreas. Auch bei der Untersuchung von Milch durch Chr. Zbinden[11] nach spektrographischen Verfahren wird Aluminium als ständiger Bestandteil nachgewiesen. Im tierischen und pflanzlichen Material finden L. Kahlenberg und J. O. Closs[12] auf spektrographischem Wege fast in allen untersuchten Proben Aluminium. Die Brauchbarkeit der Methode der letzten Linien zur Bestimmung von Aluminium untersuchen Dee Tourtellotte und

[7] F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, l. c., S. 44, 1931.

[8] H. Thurnwald und A. Benedetti-Pichler, Ztschr. angew. Chem., **45**, 300 (1932).

[9] Mikrochemie, **X**, 10 (1932).

[10] Compt. rend., **190**, 172 (1930).

[11] Lait, **11**, 113 (1931), durch C., **1931**, I, 2407.

[12] Science, **69**, 186 (1929), durch C., **1931**, I, 1832.

O. S. Rask[13]. Auf spektralanalytischem Wege hat ferner A. Donati[14] Aluminium in Eruptivgesteinen gefunden. Ausführliche Tabellen über die Intensität der einzelnen Aluminiumlinien im Bogen- und Funkenspektrum und Angaben über die Empfindlichkeiten bringen C. Porlezza und A. Donati[15].

Den bekannten Nachweis von Aluminium durch Bildung von Caesiumalaun überprüfen H. Yagoda und H. M. Partridge[16] und weisen darauf hin, daß von anderen Metallen, die ebenfalls Alaune bilden, nur Wismut täuschen könnte.

Einige organische Stoffe sind auf ihre Eignung als Reagenzien für Aluminium überprüft, andere neu untersucht worden. Mikrochemische Erfassungsgrenzen erreicht man mit vielen erst bei Ausführung von Tüpfelreaktionen[17]. E. Schantl[18] hat über Veranlassung von F. Emich die Morin-Reaktion auf Aluminium untersucht und konnte durch Verwendung eines Luminoskops die außerordentlich niedrige Erfassungsgrenze von 0,0001 $\gamma$ Aluminium erreichen. E. Fegriwe[19] weist auf den Umstand hin, daß die Morin-Reaktion schon durch geringe Mengen Eisen und Cobalt gestört wird. Er benützt 0,1 bis 0,2 ccm einer gesättigten, methylalkoholischen Lösung von Morin, welche zu der mit Natriumazetat übersättigten Probelösung gegeben werden. Auf der Tüpfelplatte zeigen noch 0,2 $\gamma$ Al[17] die gelbgrüne Fluoreszenz. Über eine Anwendung des Morins als Reagens in der Brauerei berichtet K. Mündler[20]. Mit dem von F. W. Atack[21] eingeführten Alizarin S (Alizarinsulfosäure) lassen sich noch 1,25 $\gamma$ Aluminium in 2n Natronlauge sicher auf der Tüpfelplatte erkennen, wenn man die Probe mit einem Tropfen 0,5%iger Lösung von Alizarin S versetzt und dann 10%ige Essigsäure bis zum Verschwinden der violetten Färbung zusetzt[22]; auch diese Reaktion

[13] Ind. engin. Chem. Analytikal Edition, **3**, 97 (1931), durch C., **1931**, I, 2240.
[14] Annal. chem. Appl., **16**, 475 (1926), durch C., **1927**, I, 991.
[15] Annali. chim. appl., **16**, 519 (1926), durch C., **1927**, I, 1045.
[16] Journ. Amer. chem. Soc., **52**, 3579 (1930).
[17] F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., S. 218 bis 224.
[18] Mikrochemie, **II**, 174 (1924).
[19] Ztschr. analyt. Chem., **76**, 438 (1929).
[20] Ztschr. f. ges. Brauwesen, **49**, 177 (1926), durch C., **1927**, I, 659.
[21] C., **1915**, I, 176.
[22] K. Heller und P. Krumholz, Mikrochemie, **VII**, 221 (1929).

ist nach E. Eegriwe[19] bei Anwesenheit von Eisen unbrauchbar, desgleichen sollen andere Metalle der dritten Gruppe stören. Neben der 120fachen Chromatmenge kann F. Feigl[17], durch Vergleich mit einem Leerversuch mit 1%iger Chromatlösung, noch 2 $\gamma$ Aluminium auf der Tüpfelplatte nachweisen. Zink stört nicht. E. Eegriwe[19] beschreibt einen Nachweis von Aluminium neben Eisen mit Eriochromcyanin R, dessen orangegelbe Lösung durch Aluminium in alkalischer Lösung blauviolett und auf Zusatz von 0,2 n Essigsäure erst gelb und dann nach einigen weiteren Tropfen violettrosa bis violettrot wird. Bei genauer Einhaltung der dort[19] gegebenen Vorschriften läßt sich noch 1 $\gamma$ Aluminium neben der 100fachen Menge Eisen, Chrom, Mangan, Zink oder Nickel und der 50fachen Menge Kobalt nachweisen. Kupfer und Titan stören.

Aurintricarbonsäure wird von G. Gutzeit[23] zum Tüpfelnachweis des Aluminiums angegeben. Dieses Reagens wurde zuerst von L. P. Hammett und C. T. Sottery[24] als 0,1%ige Lösung des Ammonsalzes angewandt. Der im Essigsäureazetatpuffergemisch entstehende rote Lack ist noch bei Mengen von $10^{-6}$ Mol. Aluminium sichtbar. Literatur über dieses „Aluminon" findet sich bei J. H. Yoe und W. L. Hill[25], nach welcher Eisen-, Beryllium- und Galliumsalze stören, ebenso Phosphate, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Die weißen Niederschläge, welche mit einigen Elementen gebildet werden, stören wenig (vgl. hierzu quantitativen Teil). Nach J. M. Kolthoff[26] geben gepufferte Lösungen von 0,02 mg Aluminium im Liter bei $p^h = 5{,}4$ bis 5,8 noch eine violette Färbung mit dem Magnesiumreagens Chinalizarin (1, 2, 5, 8, Tetraoxyanthrachinon[27]). Auch der Nachweis mit Alkannatinktur nach H. W. Estill und R. L. Nugent[28] dürfte sich als Tüpfelreaktion wohl auch mikrochemisch

[23] Helv. chim. Acta, **12**, 842 und 840 (1929).
[24] Journ. Amer. chem. Soc., **47**, 142 (1925).
[25] Journ. Amer. chem. Soc., **49**, 2395 (1927).
[26] Chem. Weekbl., **24**, 447 (1927), durch C., **1927**, II, 2087.
[27] Mikrochemie, **XI**, 33 (1932).
Nach F. L. Hahn ist dieser Nachweis auch bei Anwesenheit sehr großer Magnesiummengen anwendbar.
[28] Journ. Amer. chem. Soc., **48**, 168 (1926).

verwerten lassen. Kieselsäure, Chrom, Eisen, Zinn (4), Quecksilber, Wismut und Blei geben ebenfalls Niederschläge.

Erwähnenswert ist auch die Nachweismethode des Aluminiums in Eisen von G. Tamman und W. Salge[29], bei welcher 1 ccm große Eisenblättchen von 0,3 g Gewicht, in schwach schwefelsaurer 15%iger Ammonpersulfatlösung gelöst, Rückstände ergeben, die noch 0,02% Aluminium erkennen lassen.

### *Chrom.*

Auf spektrographischem Wege finden P. Dutroit und Chr. Zbinden[10] Chrom in Schilddrüse und Milz, in anderen Organaschen ist es nur spurenweise vorhanden. Nach Chr. Zbinden[11] ist es ein ständiger Bestandteil der Milch. In Eruptivgesteinen wird es von A. Donati[14] nachgewiesen. Über den spektrographischen Nachweis von Chrom siehe auch C. Porlezza und A. Donati[15]). G. Scheibe[30] zeigt die Verwendbarkeit von Kleinspektrographen zur Feststellung von Chrom im Eisen. E. Bayle und L. Amy[31] empfehlen, zur Erzeugung des Funkenspektrums das Chrom erst elektrolytisch niederzuschlagen.

Nach A. Martini[32] verhält sich eine Kristallfällung von Caesiumchromalaun bei Zugabe von Ammoniak anders als die entsprechende isomorphe Aluminiumverbindung. Während sich Kristalle, die Chrom enthalten, dunkel färben, bleibt die Farbe des Aluminiumsalzes unverändert.

Über Tüpfelreaktionen zum Nachweis des Chroms siehe F. Feigl[33]. Es wird meist erst nach Überführung in Chromat nachgewiesen. Diese erfolgt für gewöhnlich durch Brom oder Natriumsuperoxyd. N. A. und J. Tananaeff[34] geben ein Tüpfelverfahren an, mit welchem 2 $\gamma$ Chrom in 0,03 ccm nachgewiesen werden können. G. Gutzeit[23] benützt die Braunfärbung von Chromat mit Orcin und auch die mit 1,8 Dioxynaphthalin-3,6-disulfosaurem Natrium (Chromotropsäure).

[29] Ztschr. anorg. u. allg. Chem., **176**, 153 (1928).
[30] Arch. Eisenhüttenwesen, **4**, 579 (1931), durch C., **1931**, II, 2360.
[31] Compt. rend., **185**, 268 (1927).
[32] Mikrochemie, **VIII**, 143 (1930).
[33] Qualitative Tüpfelanalyse, l. c., 205—210, 343 und 318.
[34] Ztschr. anorg. Chem., **170**, 115 (1928). Siehe auch **140**, 327 (1924).

Am gründlichsten bearbeitet ist die Reaktion von Bichromat mit Diphenylcarbazid, welche erstmalig von P. Cazeneuve[35] angegeben worden ist. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich und sehr spezifisch. N. M. Stover[36] stellt sich das Reagens durch Auflösen von 0,2 g Diphenylcarbazid in 10 ccm Eisessig und Auffüllen mit Alkohol auf 100 ccm her und erhält bei Zugabe von 2 ccm Reagens zu 25 ccm Bichromatlösung noch rotviolette Färbungen bei Verdünnungen von 1 (Cr) : : 100.000.000 bis 1 : 250,000.000 in schwefelsaurer Lösung, von 1 : 71.000.000 in essigsaurer und 1 : 12,500.000 in zitronensaurer Lösung. Nach Oxydation von dreiwertigem Chrom zu Bichromat im Gang der Analyse läßt sich die Rotviolettfärbung noch bei einer Verdünnung von 1 : 1,666.000 erkennen. Verfasser[36] empfiehlt das Ansäuern mit Essigsäure. Einen Chromnachweis auf der Tüpfelplatte mit 1%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung geben K. Heller und P. Krumholz[22] an. Nach Überführung in Chromat mittels Bromwasser, dessen Überschuß von Phenol gebunden wird, erfolgt Zugabe des Reagens zur alkalischen Lösung und Ansäuern mit Schwefelsäure, wodurch noch 0,25 $\gamma$ Chrom erkennbar sind. Neben der 320fachen Menge von Cobalt, Nickel, Mangan oder Kupfer lassen sich noch 1 $\gamma$ Chrom neben entsprechenden Leerversuchen nachweisen. Beim Überführen in Chromat durch Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd und folgendem Ansäuern werden nach F. Feigl[37] noch 0,02 $\gamma$ Chrom mit Diphenylcarbazid erkannt.

Die Rotviolettfärbung mit Diphenylcarbazid zeigen auch Mercurisalze. Es lassen sich aber nach F. Feigl, P. Krumholz und K. Weisselberg[38] noch 0,3 $\gamma$ $CrO_3$ in 1 ccm bei Anwesenheit von 0,06 g Quecksilber (als Nitrat) nachweisen, wenn man die Dissociation des Mercuriions durch Zusatz von 0,04 $\gamma$ Natriumchlorid genügend zurückdrängt. Ist Chrom neben Quecksilber zu erkennen, dann muß die gebildete alkalische Chromatlösung mit Salzsäure angesäuert werden, um auf der Tüpfelplatte noch 0,25 $\gamma$ Chrom neben 2,5 mg Quecksilber nachweisen zu

[35] Compt. rend., **131**, 346 (1900) durch C., **1901**, II, 688.
[36] Journ. Amer. chem. Soc., **50**, 2364 (1928).
[37] Qualitative Analyse, l. c., S. 207.
[38] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 80 (1929).

können[39]. Um die Störung der Diphenylcarbazidreaktion durch Molybdat auszuschalten, wird Oxalsäure zwecks Bildung der komplexen Molybdänoxalsäure zugesetzt[39]. Erfassungsgrenze 0,5 $\gamma$ $CrO_3$, als Tüpfelrekation neben der 2000fachen $MoO_4''$-Menge. Auch ein Nachweis von noch 0,5 $\gamma$ $K_2CrO_4$ neben der 6000fachen Menge Kaliumpermanganat auf der Tüpfelplatte gelingt nach F. Feigl[40] mit Diphenylcarbazid nach vorhergehender Reduktion des Permanganats mittels Natriumazid.

Eine Anwendung der Diphenylcarbazidreaktion zum Nachweis von Chrom in Leder beschreibt K. Klanfer[41]. H. Leitmeier und F. Feigl[42] schließen Gesteinsproben mit Soda und Natriumsuperoxyd auf und prüfen nach dem Ansäuern mit Diphenylcarbazid. Nach H. Meixner[43] liefert der Aufschluß mit Natriumcarbonat allein nicht immer richtige Ergebnisse.

Eine von F. Ibbotson und R. Howden[44] entdeckte katalytische Oxydation von Chromisalzen mit Persulfat in saurer Lösung, durch Gegenwart löslicher Silbersalze, wird von F. Feigl und L. Weidenfeld[45] in Verbindung mit der Diphenylcarbazidreaktion[35] ausgewertet. In 1 ccm werden 0,15 $\gamma$ Chrom nachgewiesen. Auf der Tüpfelplatte lassen sich noch 0,08 $\gamma$ Chrom erkennen.

*Eisen.*

E. Bayle und L. Amy[46] erkennen auf spektrographischem Wege noch $10^{-7}$ g Eisen neben Alkali- oder Erdalkalisalzen. Sie empfehlen, das Eisen erst elektrolytisch niederzuschlagen. In Eruptivgesteinen weist A. Donati[14] und in Milch Chr. Zbinden[11] Eisen spektralanalytisch nach.

---

[39] F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., 208.

[40] Mikrochemie, Emich-Festschrift, 127 (1930).

[41] Mikrochemie, **IX**, 35 (1931).

[42] Mineral.-petrograph. Mitteil., Abt. B. der Ztschr. Kristallogr., **41**, 5 (1931). Siehe auch F. Feigl, Qual. Analyse, l. c., 343.

[43] Ztrbl. f. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 318 (1931), durch C., **1931**, II, 2443.

[44] Chem. News, **90**, 320 (1904), durch C., **1905**, I, 562.

[45] Mikrochemie, **X**, 304 (1931), und Ztschr. angew. Chem., **44**, 739 (1931).

[46] Bull. Soc. chim. (4), **43**, 616 (1928).

A. MARTINI[47] benützt die Kristallfällungen, welche dreiwertiges Eisen mit Urotropinsulfat und Ammonrhodanid gibt, zum Nachweis von Eisen. J. M. KORENMAN[48] verwendet statt gesättigter Reagenslösungen 10%ige und bezeichnet diese Reaktion als wenig empfindlich. A. MARTINI[49] beschreibt die roten triklinen Mischkristalle des Eisen(3)-Akridinrhodanids. Nach J. M. KORENMAN[50] ist Chinolin ein mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle. Für den Eisen(3)-nachweis gibt er zu gleichen Teilen Chinolin und gesättigter Ammoniumrhodanidlösung, soviel verdünnte Salpetersäure, bis alles Chinolin gelöst ist, und kann mit diesem Reagens die roten Kristalle, die sich beim Reiben mit einem Glasstab bilden, erkennen. Erfassungsgrenze: 0,3 $\gamma$ Eisen.

Nachweis als zweiwertiges Eisen mittels Farbreaktionen:

Das Nickelreagens Dimethylglyoxim gibt mit Ferroionen eine rosarote Färbung[51], die nach K. NAGASEKO[52] noch bei einer Eisenmenge von 0,05 $\gamma$ in 1 ccm sichtbar sein soll, wenn die Probelösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit Ammoniak neutralisiert wurde. Nach LÁSZLÓ EKKERT[53] kann man in ammoniakalischer Lösung mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung 1 $\gamma$ Eisen (2) nachweisen. Wein- oder Zitronensäure stören nicht, so daß Ferriionen als Komplexsalze in Lösung gehalten werden können. Nach F. FEIGL[54] werden noch 0,04 $\gamma$ Eisen auf der Tüpfelplatte mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung nachgewiesen. Kupfer- und Kobaltsalze in größeren Mengen stören, da sie braune Komplexverbindungen mit dem Reagens geben[55].

Die bekannte Turnbullsblaureaktion wird mikrochemisch

---

[47] Mikrochemie, **VI**, 32 (1927).

[48] Pharmaz. Zentralhalle, **70**, 709 (1929).

[49] Mikrochemie, **VIII**, 145 (1930).

[50] Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 769 (1930).

[51] Siehe z. B. J. KRAUS, Ztschr. analyt. Chem., **71**, 189 (1927).

[52] Memoirs Coll. Sciences Kyoto. Imp. Univ., Serie A, **11**, 109 und 113, durch C., **1928**, II, 275.

[53] Magyár Gyogyszeresztudomány Tarsaság Értessitöje, **7**, 231 (1931), durch C., **1931**, II, 280.

[54] Qualitative Analyse, l. c., 204.

[55] G. A. WEELDENBURG, durch C., **1924**, II, 513.

von A. Tananaeff[56] ausgewertet. Auf einem mit Kaliumferricyanid imprägnierten Filtrierpapier läßt sich noch 1 $\gamma$ Fe durch eine Tüpfelreaktion erkennen. Die Reduktion des Eisens wird zweckmäßig mit 1%igen Lösungen von Kaliumjodid und Natriumthiosulfat durchgeführt, wobei Störungen durch gegebenenfalls anwesendes Kupfer vermieden werden. F. Feigl[57] erreicht so auf der Tüpfelplatte eine Erfassungsgrenze von 0,7 $\gamma$ Eisen bei Verwendung von 1%iger Kaliumferricyanidlösung. L. Szebellédy[58] zeigt, daß die Blaufärbung mit Kaliumferricyanid bei Anwesenheit von 5 ccm 0,02 n Ferrosulfatlösung ausbleibt, wenn die Probelösung 0,06 g Ammonfluorid enthält.

Organische Verbindungen, welche die Eisen II-spezifische Atomgruppe $=\underset{|}{\overset{OH}{C}}-\underset{||}{\overset{NOH}{C}}=$ enthalten[59], liefern in mit Natriumacetat gepufferten Lösungen blaue Ferrosalze. W. Küster[60] erkennt zweiwertiges Eisen noch in einer 0,0075%igen Ferrosulfatlösung nach Zugabe einiger Tropfen Ammoniak oder Natriumacetat mittels Isonitrosoacetylaceton. F. Kröhnke[61] kann nach Ausschütteln mit 1 ccm isonitrosoacetophenonhaltiger Chloroformlösung (1,4 g auf 100 ccm Chloroform) noch 0,06 $\gamma$ Eisen erkennen, wenn die saure Lösung unter Schütteln allmählich mit Ammoniak- oder Dinatriumphosphatlösung alkalisch gemacht wird. Eisen geht als blaue Komplexverbindung quantitativ in das Chloroform. Der Ausführung des Nachweises muß eine Reduktion zu zweiwertigem Eisen durch Kochen mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung vorausgehen. J. Dubsky und M. Kuraš[62] haben das wasserlösliche Diisonitrosoaceton als empfindliches Reagens für zweiwertiges Eisen erprobt. Zu 5 ccm Probelösung gibt man 1 ccm 1%ige alkoholische Reagenslösung, neutralisiert mit etwas Ammonacetat, und erhält bei Gegenwart

[56] Ztschr. anorgan. Chem., **140**, 324 (1924).
[57] Qualitative Analyse, l. c., 202.
[58] Ztschr. analyt. Chem., **75**, 165 (1928).
[59] Näheres siehe F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., 74 ff.
[60] Ztschr. physiol. Chem., **155**, 165 (1927).
[61] Ber. d. Dtsch. chem. Ges., **60**, 527 (1927).
[62] Chemické listy, **23**, 496 (1929).

von Ferroeisen eine intensiv blaue, bei Spuren (bis zu 0,5 $\gamma$) erst nach einigen Minuten eine schwach rötlichviolette Färbung. Mangan stört wenig, Nickel und Kobalt ziemlich stark.

F. Feigl und H. Hamburg[63] untersuchen die von F. Blau[64] beobachtete blutrote Färbung von $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl mit Ferrosalzen auf ihre Empfindlichkeit. 1 ccm der schwachsauren Probelösung gibt noch bei einem Eisen(2)gehalt von 0,1 $\gamma$ mit einigen Tropfen der 2%igen salzsauren Reagenslösung eine Rosafärbung. Auf der Tüpfelplatte lassen sich 0,03 $\gamma$ Eisen (2) in 1 Tropfen mit 1 Tropfen Reagenslösung nachweisen. Ein geeignetes Tüpfelpapier erhält man durch Imprägnieren von Filtrierpapier (Schleicher-Schüll. Nr. 589) mit einer alkoholischen Reagenslösung. Zum Nachweis von Eisen(3)spuren wird die Reduktion in 1 ccm saurer Probelösung durch einige Kristalle Natriumsulfit unter Erwärmen bei Anwesenheit des $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl vorgenommen. Nach dem Erkalten tritt die Rosafärbung noch bei Anwesenheit von 0,2 $\gamma$ Eisen auf.

Mit dieser $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridylreaktion[63] lassen sich noch 4 $\gamma$ Eisen in 1 g Kaliumfluorid nachweisen, wenn man erst in einem paraffinierten (Schutz vor Eisenspuren aus dem Porzellan) Tiegel 1 ccm Probelösung mit einigen Tropfen Ammonsulfid versetzt: beim Ansäuern mit salzsaurer Reagenslösung wird das Eisen als Ferrodipyridyl abgefangen, bevor komplexes $(FeF_6)'''$ entsteht. Ferner können in 1 ccm gesättigter Merkurichloridlösung nach Zusatz von festem Natriumchlorid und Natriumsulfit noch 1 $\gamma$ Eisen nachgewiesen werden. Der Nachweis wird mit Erfolg bei Untersuchung von Tonerden, Nickel und von Pyrolusit (0,0015% Eisen) angewandt. Die Verfasser[63] geben auch eine Vorschrift zur Herstellung des $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyls nach F. Hein und W. Retter[65].

Die Thioglykolsäurereaktion auf Eisen von R. Andreasch[66] empfiehlt neuerding E. Lyons[67]. Die Anwendung der

[63] Ztschr. analyt. Chem., **86**, 1 (1931).
[64] Monatsh. Chem., **19**, 647 (1898).
[65] Ber. d. Dtsch. chem. Ges., **61**, 1790 (1928).
[66] Ber. d. Akad. d. Wissensch., Wien, 133 (1879).
[67] Journ. Amer. chem. Soc., **49**, 1916 (1927).

Thioglykolsäure hat den Vorteil, daß die Reduktion zu Ferrosalzen und deren Nachweis durch das gleiche Reagens erfolgt. Ein Tropfen dieser Säure, zu 5 ccm der neutralen oder schwach sauren Probelösung gebracht, reduziert Ferrisalze zu Ferroverbindungen und gibt dann mit diesen noch bei Verdünnungen von 1 : 5,000.000 auf Zugabe von 0,5 ccm konzentrierter Ammoniaklösung sofort eine Purpur-, bezw. Rotfärbung, welche Verfasser[67] auf die Entstehung des gefärbten Anions Fe (S. $CH_2$ $COO)_2''$ zurückführt. Bei größeren Verdünnungen (bis 1 : $10^7$) tritt die Rotfärbung erst nach fünf Minuten ein.

Nachweis als dreiwertiges Eisen mittels Farbreaktionen.

G. Gutzeit[23] zieht folgende Färbungen zum Tüpfelnachweis von Eisen heran: Mit Dinitroresorzin hellgrün, mit 1-, 2-, 5-Sulfosalicylsäure violett und mit Chromotropsäure wird ein dunkelgrüner Niederschlag erhalten. Empfindlichkeitsangaben fehlen. Gutzeit empfiehlt auch die bekannte Berlinerblaureaktion mittels Kaliumferrocyanid in Form einer Tüpfelreaktion. F. Feigl[68] findet auf Filtrierpapier eine Erfassungsgrenze von 0,1 $\gamma$ und auf der Tüpfelplatte eine solche von 0,05 $\gamma$ Eisen. K. Nagaseko[69] macht einige Angaben über den Einfluß des Säuregrades auf die Empfindlichkeit der Reaktion. L. Szebellédy[58] berichtet über das Ausbleiben der Berlinerblaureaktion bei Anwesenheit von viel Fluorionen. Beachtenswert für die Anwendung der Berlinerblaureaktion im biologischen Material ist die Beobachtung[70], daß Oxydationsfermente mit Ferrocyankalium Blaufärbung geben.

A. Simon und K. Kötschau[71] untersuchen die Blaufärbung von Eisensalzen mit Guajac-harzlösung. Es sind noch 1,4 $\gamma$ Eisen in 250 ccm deutlich zu erkennen, wenn man zur neutralen Lösung 5 bis 10 ccm 0,5%ige alkoholische Guajac-harzlösung und zuletzt 1 ccm 1,5%iges Wasserstoffsuperoxyd gibt. Die Reak-

---

[68] Qualitative Analyse, l. c., 201.

[69] Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A, **11**, 95 (1928), durch C., **1928**, II, 275.

[70] Siehe R. Schneider, C., **1927**, I, 1872.

[71] Ztschr. anorgan. Chem., **164**, 107 (1927).

tion ist noch empfindlicher als die von F. KRÖHNKE[61], jedoch nicht so spezifisch, da sie Kupfer[72] auch gibt.

G. DENIGÉS[73] verwendet frisch bereitete Alloxantinlösung (0,1 g in 10 ccm n-Natronlauge) zum Nachweis von Ferrisalzen. Eine Blaufärbung tritt noch bei Konzentrationen von 1 mg Eisen im Liter deutlich hervor. Die Reaktion gelingt auch mit Ferrikomplexverbindungen; Kaliumferritartrat und -citrat geben Blaufärbung. Wenn die Alloxantinlösung rosa gefärbt ist, muß bis zum Verschwinden dieser Färbung gekocht und dann rasch abgekühlt werden. G. DENIGÉS[74] gibt auch eine Darstellungsweise für Alloxantin an. H. W. van URK[75] macht auf die Verwendung von Pyramidon als Eisenreagens aufmerksam; es gibt intensive Blaufärbung in saurer Lösung. Nach W. J. AGNEW[76] ist die Grenzkonzentration bei der Salicylsäurereaktion 1 : 2,500.000.

Eine Anwendung der photoelektrischen Spektrometrie für den Mikronachweis von Eisen mittels Rhodanid beschreiben H. v. HALBAN und E. ZIMPELMANN[77]. Sie weisen noch 0,02 $\gamma$ Eisen in 50 ccm Lösung nach. Beachtenswert sind auch die von HELMUT FRITZ[78] mit Hilfe seiner Elektrotüpfelmethode ermittelten Erfassungsgrenzen. Die des Eisens beträgt z. B. bei Anwendung von Kaliumrhodanid etwa 0,0002 $\gamma$. Auf der Tüpfelplatte weisen K. HELLER und P. KRUMHOLZ[22] mit 1%iger Kaliumrhodanidlösung 0,25 $\gamma$ Eisen nach. Bei Anwesenheit der 640fachen Menge Kupfer oder Nickel gelingt der Nachweis von 0,63 $\gamma$ Eisen und neben der 320fachen Menge Kobalt oder Chrom lassen sich noch 1,25 $\gamma$ Eisen bei Vergleich mit entsprechenden Leerversuchen erkennen. Die Rotfärbung unterbleibt, wenn Stoffe anwesend sind, die mit Ferriionen stabile Komplexverbindungen liefern oder wenn die Rhodanionen durch Bildung des wenig dissoziierten Mercurirhodanids ver-

[72] R. FLEMING, Analyst, **49**, 275 (1924), durch C., **1924**, II, 1619.
[73] Compt. rend. Acad. sciences, **180**, 519, durch C., **1925**, I, 1770.
[74] Bull. Soc. Pharm., **66**, 8 (1927), durch C., **1928**, I, 1981.
[75] Pharmac. Weekbl., **63**, 1078 (1926), durch C., **1926**, II, 1996.
[76] Analyst, **53**, 30 (1928), durch C., **1928**, I, 1794.
[77] Ztschr. Elektrochem., **34**, 387 (1928).
[78] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 422 (1929).

braucht werden. Eine Rotfärbung kann durch Nitrite vorgetäuscht werden[79].

Über den Nachweis von Eisen in Leder mit Kaliumrhodanid berichtet K. Klanfer[81]. E. Kahane[80] identifiziert Eisen in flüchtigen oder brennbaren Stoffen nach Verdampfen, bezw. Veraschen. Es sollen sich noch 0,01 $\gamma$ Eisen erkennen lassen, wenn man den erkalteten Rückstand in der Porzellanschale mit einem Tropfen Ammonrhodanid und einem Tropfen 10%iger Schwefelsäure behandelt.

### *Titan.*

Auf spektralanalytischem Wege findet A. Donati[14] Titan in Eruptivgesteinen. Von P. Dudoit und Chr. Zbinden[10] wird es in den Lungen nachgewiesen und von Chr. Zbinden[11] in der Milch. Siehe auch C. Polezza und A. Donati[15]. M. Ishibashi[81] bestimmt den Titangehalt von Eisenmeteoriten röntgenspektrographisch und findet pro 1 g Material im Mittel $10^{-4}$ g Titan.

Einige Farbreaktionen des Titans geben, als Tüpfelreaktionen ausgeführt, mikrochemische Erfassungsgrenzen. Wasserstoffsuperoxyd gibt nach F. Feigl[82] mit sauren Lösungen auf der Tüpfelplatte noch bei Anwesenheit von 2 $\gamma$ Titan Gelbfärbung. Fluoride verhindern, große Mengen von Acetaten, Nitraten, Chloriden und Bromiden sowie farbige Ionen beeinträchtigen die Reaktion. Chromate, Vanadate, Molybdate sowie Cersalze dürfen nicht zugegen sein. H. v. Halban und E. Zimpelmann[77] können mit ihren Methoden noch 0,1 $\gamma$ Titan in 50 ccm Lösung mittels Wasserstoffsuperoxyd erkennen. Der Nachweis mit Brenzkatechin[82] ist nur bei Abwesenheit von Eisen (3) anwendbar und wird auch sonst sehr leicht beeinträchtigt. Auch der rotviolette Lack, welcher mit Alizarin erhalten wird, ist wenig spezifisch. Als Tüpfelreaktion, auf Alizarinpapier ausgeführt, lassen sich nach F. Pavelka[83] 0,3 $\gamma$ Titan erkennen.

[79] Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., 203.

[80] Annali chim. appl. (2), **9**, 196 (1927), durch C., **1927**, II, 1286.

[81] Ztschr. f. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, 457, (1930), und Ztschr. anorgan. Chem., **202**, 372 (1931).

[82] Qualitative Analyse, l. c., 226—229.

[83] Mikrochemie, **IV**, 199 (1926).

N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko[84] benützen das Natriumsalz der Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin. 3,6-Sulfosäure) zum Tüpfelnachweis. Auf Filtrierpapier, das mit der Reagenslösung angefeuchtet ist, lassen sich noch 5 $\gamma$ Titan an der rosen- bis braunroten Färbung im Tropfen erkennen. Störungen durch Uranyl- und Eisen(3)salze werden durch deren Reduktion mit Stannochlorid behoben. Zum Nachweis von Titan in Mineralien wird ein kleines Stückchen der Probe fein zerrieben, mit Kaliumhydrosulfat auf einem Platindeckel aufgeschlossen, die Schmelze auf einem Uhrglas mit wenig Wasser verrieben und auf ein mit Chromotropsäurelösung getränktes Filtrierpapier gebracht; bei Anwesenheit von Titan erscheint ein rosenroter bis braunroter Fleck oder Kreis.

Eine katalytische Reaktion gibt F. Feigl[85] an. Sie beruht auf der Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Titan in essigsaurer Lösung. Diese Reaktionsablenkung der Thiosulfat-Wasserstoffsuperoxydreaktion wurde zuerst von E. Abel[86] bei Gegenwart von Molybdaten entdeckt. Wie diese wirken auch Wolfram-, Vanadin-, Zirkon-, Thorium- und Titansalze. Es werden noch 0,5 $\gamma$ Titan in 4 ccm nachgewiesen. Die Reagenslösung besteht aus je 2 ccm 1%iger Natriumthiosulfatlösung, 25%iger Bariumchloridlösung, 0,1 n-Essigsäure und 0,7%igem Wasserstoffsuperoxyd. Nach der Herstellung wird in zwei Teile geteilt, der eine Teil mit der Probelösung, der andere mit Wasser versetzt. Gegebenenfalls tritt sofort eine Trübung durch Bariumsulfat auf, während die Blindprobe 15 bis 20 Minuten klar bleibt.

## *Uran.*

Über eine spektralanalytische Untersuchung von Uran siehe C. Porlezza und A. Donati[15]. A. Martini[87] beschreibt eine Kristallfällung von Uransalzen mit Cupferron (Nitrosophenylhydroxylamin). Es entstehen hellgelbe, stark licht-

[84] Ztschr. anorg. Chem., **150**, 164 (1926).
[85] Mikrochemie, **X**, 303 (1931), und Ztschr. angew. Chem., **44**, 741 (1931).
[86] Ztschr. Elektrochem., **19**, 480. (1913).
[87] Mikrochemie, **VI**, 154 (1927).

brechende Kristalle, die dem kubischen System angehören und deren Bildung durch Zusatz von etwas Alkohol und Umrühren beschleunigt wird.

Mittels Kaliumferrocyanid lassen sich auf Filtrierpapier nach N. A. Tananaeff und G. A. Patschenko[84] 4 $\gamma$ Uran tüpfeln. F. Feigl[88] findet die Erfassungsgrenze zu 0,92 $\gamma$ Uran. Für den Nachweis in Mineralien[84] wird ein Stückchen nach Verreiben und Vermischen mit vier Teilen Kaliumhydrosulfat geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure auf einem Platindeckel zersetzt, zur Trockene verdampft, mit Salzsäure angefeuchtet und mit Wasser verdünnt. Nun gibt man zu einem mit Kaliumjodid imprägnierten Filtrierpapier einen Tropfen der Probelösung, vervollständigt mit einem Tropfen Kaliumjodidlösung die Reduktion der sonst störenden Kupfer- und Eisensalze und entfernt die durch Jod verursachte Färbung mit einem Tropfen Natriumthiosulfatlösung. Bei Zugabe von Kaliumferrocyanid entsteht ein brauner Fleck oder Kreis. Von Titan wird zum Nachweis von Uran besser getrennt, am einfachsten durch Fällen beider Hydroxyde mit Ammoniak und nachherigem Ansäuern mit Essigsäure, wobei nur Uranhydroxyd in Lösung geht.

H. Eitel[89] verwendet die grüngelbe Fluoreszenz, welche uranhaltige Aschen im filtrierten Licht der Ultraviolett-Strahlenlampe zeigen, zum Nachweis des Urans im biologischen Material. J. Papish und L. F. Hoag[90] benützen die Fluoreszenzaktivierung durch Uran zu seinem Nachweis. Bis zu Konzentrationen von $10^{-7}$ g läßt sich Uran dadurch nachweisen, daß die mit Natrium- oder Kaliumfluorid verschmolzene Probe durch ultraviolette Bestrahlung angeregt wird. Bei Anwendung von Natriumfluorid ist die zitronengelbe Fluoreszenz nicht eindeutig, da Niob eine ähnliche aktiviert, während die Anwendung von Kaliumfluorid eine weiter nach grün liegende Fluoreszenz verursacht, die zwar weniger empfindlich, aber spezifisch ist. Störungen durch Bildung von komplexen Fluoriden sind durch Fluoridüberschuß zu beheben.

---

[88] Qualitative Analyse, l. c., 231—233.

[89] Arch. f. exp. Pathol. Pharmakol., **135**, 188 (1928).

[90] Proz. Nat. Acad. Sciences, **13**, 726, (1927), durch C., **1928**, I, 1442.

# Quantitativer Teil.

## *Aluminium.*

Dee Tourtellotte und O. S. Rask[13] bestimmen Aluminium auf spektrographischem Wege, in biologischem Material. Bei Aschen, die unverbrannten Kohlenstoff enthalten, ist die Anregung nach der Bogenmethode empfindlicher. Siehe auch C. Porlezza und A. Donati[15].

Auf gravimetrischem Wege ist besonders die Mikrobestimmung des Aluminiums als 1,8-Oxychinolat hervorzuheben, welche von A. Benedetti-Pichler[91] und Mitarbeitern unter Anwendung der Emich'schen Filterstäbchen mit Erfolg in den Mikromaßstab übertragen wurde. Bei Einwaagen von 2,5 bis 4,5 mg Alaun wurden Prozentwerte von 10,72 bis 10,80 $Al_2O_3$ erhalten, statt der berechneten 10,77%. Über die genauen Arbeitsvorschriften vgl. die Originalarbeiten. Die gravimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Cupferron ist vielleicht mikrochemisch verwertbar[92].

Kolorimetrische Methoden sind mit so ziemlich allen qualitativ verwendeten Farbreagenzien auf Aluminium versucht worden. Eine sehr schöne Mikrobestimmung hat M. Teitelbaum[93] beschrieben. Verfasser benützt die reduzierende Wirkung von 1,8 Oxychinolin auf Phosphormolybdänsäure (Folin-Reagens) und wertet die hierbei entstehende Blaufärbung aus. Die Bestimmungen werden mit Alumniummengen von etwa 2 bis 30 $\gamma$ ausgeführt, die Fehlerbreite beträgt $-0{,}6$ bis $+0{,}4\,\gamma$ Aluminium. Die genauen Arbeitsvorschriften sind im Original einzusehen.

F. P. Underhill und F. J. Petermann[94] haben eine kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Alizarinrot S ausgearbeitet und mit Hilfe dieser Methode zahlreiche Unter-

[91] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 11 (1929), und A. Benedetti-Pichler mit F. Schneider, Mikrochemie, Emich-Festschrift, 4 (1930).

[92] Siehe A. Pinkus und E. Belcke, Bull. Soc. Chim. Belg., **36**, 277 (1927), durch C., **1927**, II, 1056.

[93] Ztschr. analyt. Chem., **82**, 373 (1930).

[94] Amer. Journ. Physiol., **90**, 1 (1929), durch C., **1930**, I, 109.

suchungen im biologischen Material[95] vorgenommen. Die Genauigkeit beträgt 0,25 bis 5 $\gamma$ Aluminium.

Das zu untersuchende Material wird unter schwachem Glühen im Quarztiegel verascht, in 5 ccm 10%iger Schwefelsäure gelöst und auf 50 ccm aufgefüllt. Zur Entfernung von Eisen werden zwei Portionen von je 5 ccm im Scheidetrichter mit 0,1 bis 1 ccm 60%iger Ammonrhodanidlösung versetzt und das Eisenrhodanid zweimal mit 10 ccm und mehrmals mit 5 ccm Äther ausgeschüttelt. Es werden nun die klare, ungefärbte Probelösung und die 1 $\gamma$ Aluminium pro 1 ccm enthaltende Standardlösung, welche entsprechend der Probe schwefelsauer gemacht ist, gleich behandelt. 2,5 ccm eines Gemisches aus 4 Teilen Glyzerin, 1 Teil 10%iger Zitronensäure und 1 Tropfen 0,5%iger Lösung von Alizarinrot S werden zugesetzt und dann Ammoniak durchgeleitet, bis eben ein schwaches Gelbrosa auftritt. Nach dem Mischen mit 0,5 ccm Alizarinlösung und Zusatz von 0,2 ccm konzentriertem Ammoniak wäscht man mit etwas destilliertem Wasser nach und läßt einen Tag stehen. Schließlich wird nach Zusatz von 0,5 ccm Eisessig und nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 25 ccm kolorimetriert.

Zur Bestimmung werden verwendet: Blut: 20 ccm (bei Einzelbestimmungen genügen 2 ccm), Gewebe: 3 bis 5 g, Galle: 0,1 bis 1 g. Auch zahlreiche Nahrungsmittel werden in gleicher Weise untersucht.

Bei diesem Verfahren ist nach Meinung des Referenten noch nachzuweisen, ob schwach geglühtes Aluminiumoxyd mit 10%iger Schwefelsäure ohne weiteres in Lösung geht. Ein Pyrosulfataufschluß ist jedenfalls sicherer. Bei der großen Verbreitung des Aluminiums ist es auch vielleicht angezeigt, die Standardlösung vollständig gleich der Probe zu behandeln.

J. M. Kolthoff[26] kolorimetriert mit Chinalizarin. Nach einer Stunde ist die Violettfärbung am stärksten, später erfolgt Ausflockung. L. de Brouckère und E. Belcke[96] bringen zur kolorimetrischen oder nephelometrischen Bestimmung von Aluminium Cupferron in Vorschlag. Es sind noch 0,15 $\gamma$ Aluminium im Liter meßbar. Bis zur Konzentration von 1,5 $\gamma$ fällt man mit 1%iger, stärkere Lösungen (bis 3 $\gamma$) mit 5%iger Cupferronlösung, und schließlich ist bei einem Aluminiumgehalt von 3 bis 30 $\gamma$ im Liter Gelatinezusatz notwendig. Zink und Nickel stören nicht.

In einigen Arbeiten wird das Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure[24] („Aluminon") zur kolorimetrischen Bestimmung herangezogen. G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[97] bestimmen den Aluminiumgehalt nicht eisenhaltiger Mate-

[95] Amer. Journ. Physiol., **90**, 15—82 (1929), durch C., **1930**, I, 93, 94.
[96] Bull. Soc. chim. Belg., **36**, 288 (1927), durch C., **1927**, II, 1056.
[97] Ind. and. Engin. Chem., **18**, 60, (1926), durch C., **1926**, I, 2391.

rialien. J. H. Yoe und W. L. Hill[25] haben ein Verfahren zur Aluminiumbestimmung in Trinkwasser ausgearbeitet. Sie untersuchen den Einfluß von Zeit, Temperatur, Volumen, ferner den der Konzentration des Aluminons und die Störungen durch andere Salze. Eingehende Untersuchungen über den Gebrauch von Aurintricarbonsäure zur kolorimetrischen Bestimmung von Aluminium stellen auch V. B. Winter, W. E. Thrun und V. D. Bird[98] an. Sie finden, daß die Farbe der Reagenslösung bei $p^h = 7{,}0$ verblaßt, während der mit Aluminiumhydroxyd gebildete Lack erst bei 7,3 bis 7,4 $p^h$ zu verblassen beginnt. Auch die Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Salzzusatz wird untersucht. Es können Mengen von 5 bis 70 $\gamma$ Aluminium mit einer Genauigkeit von 5% bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich vorzüglich zur Aluminiumbestimmung in pflanzlichem Material.

Arbeitsvorschrift. Die schwach saure Lösung wird in einen 50 ccm Maßkolben gegeben und mit Wasser auf 20 ccm gebracht. Nach Zugabe von 5 ccm etwa 5 n-Ammonacetatlösung, 5 ccm etwa 1,5 n-Salzsäure und 2 ccm etwa 0,1%iger Farbstofflösung wird 10 Minuten im Wasserbad auf 80° erwärmt, dann 5 ccm etwa 5 n-Ammonchloridlösung zugesetzt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Unter schwachem Schütteln kommen noch 5 ccm etwa 5 n-Ammoncarbonatlösung hinzu, dann wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung soll nun eine $p^h$ von 7,1 bis 7,3 haben. Nach zwanzig Minuten Stehen kann mit auf gleiche Weise und gleichzeitig hergestellten Standardlösungen verglichen werden.

V. V. Myers, J. W. Mull und D. B. Morrison[99] kolorimetrieren Aluminium (10 bis 50 $\gamma$) in tierischen Geweben (100 g) nach Aufschluß mit einem Schwefel-Perchlorsäuregemisch ebenfalls mit Aurintricarbonsäure und erreichen eine Genauigkeit von etwa 10%. Beachtenswert sind auch die spektrophotometrischen Versuche von F. W. Schwartze und R. M. Hann[100], welche den Extinktionskoeffizienten des Aluminons bei verschiedener $p^h$ bestimmen und zeigen, daß bei Konzentrationen von 0,25 bis 30 $\gamma$ Aluminium in 100 ccm die Zunahme der Aluminiumkonzentration fast genau proportional ist der Zunahme des Wertes des Extinktionskoeffizienten. Bei größeren Verdünnungen ist dies nicht mehr so scharf der Fall.

---

[98] Journ. Amer. Soc., **51**, 2721 und 2964 (1929).

[99] Journ. biol. Chemistry, **78**, 595 (1928) durch C., **1928**, II, 1686.

[100] Sciences, **69**, 167, (1929), durch C., **1929**, I, 1843.

### *Chrom.*

Über die spektralanalytische Bestimmung von Chrom siehe C. Porlezza und A. Donati[15]. Gravimetrische Mikrobestimmungen sind in den letzten Jahren nicht veröffentlicht worden. Auf maßanalytischem Wege bestimmt R. F. Le Guyon[101] Chromat mit n/50 Bariumlösungen, wobei der Endpunkt durch das Verschwinden der gelben Chromatfärbung erkannt wird. Die Verwendung der Zentrifuge macht die Methode empfindlicher. J. Kassler[102] gibt eine Bestimmung von Chrom in Stahl an, die sich an bekannte Makromethoden anlehnt. Die gebildete Chromsäure wird in bekannter Weise mit Eisenammonsulfat und Kaliumpermanganat titriert.

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Spuren Chrom in Stahl bringt W. J. Agnew[103] die Diphenylcarbazidreaktion[35] in Vorschlag. Die Methode wird an Stählen mit den verschiedensten Zusätzen überprüft. Erst bei längerem Kochen in salzsaurer Lösung treten störende Einflüsse durch Reduktion von Bichromat auf.

### *Eisen.*

Über die Bestimmung von Eisen nach vorhergehender elektrolytischer Abscheidung auf spektralanalytischem Wege mit Hilfe der letzten Linien im Funkenspektrum siehe E. Bayle und L. Amy[16]. D. M. Smith[104] führt die Bestimmung von Eisenspuren in Zink spektrographisch durch. Siehe auch C. Porlezza und A. Donati[15].

Über die gravimetrische Bestimmung von Eisen (3) nach Fällung als Hydroxyd mit Hilfe von Emich's Filterstäbchen, die mit Filtrierpapier statt mit Asbest gedichtet sind, siehe E. Schwarz von Bergkampf[105]. Bei der Mikrobestimmung des dreiwertigen Eisens mittels 1,8-Oxychinolin stört nach den Versuchen von A. Benedetti-Pichler und F. Schnei-

---

[101] Compt. rend., **184**, 945 (1926), durch C., **1927**, II, 142.
[102] Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 170.
[103] Analyst, **56**, 24 (1931), durch C., **1931**, I, 1794.
[104] Trans. Faraday Soc., **26**, 101 (1930), durch C., **1930**, II, 590.
[105] Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 270.

DER[106] die schwere Filtrierbarkeit der schwarzen amorphen Fällung. Bei Anwesenheit von Aluminiumhydroxyd läßt sich aber gut filtrieren, wenn das Verhältnis Al : Fe etwa 10 : 1 ist. Über eine Anwendung der radiometrischen Mikroanalyse zur Bestimmung von Eisen berichtet R. EHRENBERG[107].

Über eine Permanganattitration von zweiwertigem Eisen mit Erioglaucin A oder Eriogrün B (Triphenylmethanfarbstoffe) berichten J. KNOP und O. KUBELKOVÁ[108]. Erioglaucin A löst sich in Wasser mit blauer Farbe, die in nicht zu stark sauren Lösungen in Grün umschlägt. Bei der Permanganattitration ist der Umschlag grau, fast farblos, um bei Übertitration einer bläulichvioletten Farbe Platz zu machen. Der zweite Indikator Eriogrün B ist weniger empfehlenswert. Der Umschlag geht von Gelb nach Orange.

Arbeitsvorschriften: Zu Einwaagen, die weniger als 1 mg zweiwertiges Eisen enthalten, kommen 2 ccm Wasser, 0,5 ccm Schwefelsäure (1 : 4) und 0,1 ccm einer 0,1%igen wässerigen Indikatorlösung. Es wird mit einer 0,005/n-Permanganatlösung titriert, bis der Farbenumschlag eintritt. In Verwendung kam eine 4 ccm fassende, in Hundertstel Kubikzentimeter geteilte Bürette, welche die Entnahme von je 0,005 ccm gestattete. Man muß, um Übertitrationen zu vermeiden, nur bis zu einer 5 bis 10 Sekunden dauernden Farbänderung titrieren. Die Fehler sind unter 0,5%.

Eine Mikrotitration von Ferroeisen mit Kaliumbichromat, unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator gibt A. BENEDETTI-PICHLER[109] an. Er steigert die absolute Genauigkeit dieses von J. KNOP[110] angegebenen Verfahrens durch Verwendung genauerer Meßgeräte. Eine Bürette mit oberem Hahn dient zur Entnahme der Maßflüssigkeit, und als Titriergefäße werden englumige Reagensgläschen empfohlen. Bei Einwaagen von etwa 250 γ weichen die einzelnen Bestimmungen vom Mittelwert maximal um 1,5% (relativ) ab. Die Abweichung des Mittelwertes der Mikrobestimmungen von dem der durchgeführten Makrobestimmungen beträgt 1% (relativ).

[106] Mikrochemie, EMICH-Festschrift, **1930**, 4.

[107] Mikrochemie, EMICH-Festschrift, **1930**, 128, s. auch Biochem. Ztschr., **197**, 472 (1928).

[108] Ztschr. analyt. Chem., **77**, 128 (1929), siehe auch 114.

[109] Ztschr. analyt. Chem., **73**, 200 (1928).

[110] Journ. Amer. chem. Soc., **46**, 263 (1924).

Die Reduktion des Ferrieisens führt A. Benedetti-Pichler[111] nach Zimmermann-Reinhardt durch. Das Rühren erfolgt mit Hilfe eines Kohlendioxydstromes. Nach Zusatz aller erforderlichen Reagenzien und drei Tropfen der Indikatorlösung (0,1 g Diphenylamin in 100 ccm konz. Schwefelsäure) wird mit n/250-Bichromatlösung titriert, und zwar bei kleinen Eisenmengen (bis zu 0,5 mg) bis zum Umschlag von Gelbgrün in Grau, bei größeren Eisenmengen tritt wieder ein Umschlag von Grau in Blauviolett auf. Beim Blindversuch ist der Übergang von Farblos in Grün als Endpunkt zu nehmen. Bei einigen Titrationen von unbekannten Eisenmengen (etwa 0,2 bis 0,5 mg) betrug die größte Abweichung 3% (relativ). Weitere Einzelheiten im Original.

Das Verhalten dieses Indikators Diphenylamin wurde von A. Benedetti-Pichler[109] in Verbindung mit der potentiometrischen Titration überprüft. Der Farbenumschlag tritt unter den gewählten Bedingungen sogleich nach dem Potentialsprung auf. Über das zur potentiometrischen Titration verwendete Gefäß und über diese Titration selbst, mit welcher 2 $\gamma$ Eisen reproduzierbar sind, siehe die Originalarbeit[109]. J. F. King und R. N. Washburne[112] stellten fest, daß noch 0,3 mg Eisen elektrometrisch mit Titan(3)sulfat titrierbar sind.

Über eine Bestimmungsmethode von O. Warburg wird im folgenden Abschnitt über „Eisenbestimmungen in biologischem Material" von Z. Stary berichtet (vgl. S. 370).

Kolorimetrische Bestimmungen als zweiwertiges Eisen. K. Nagaseko[52] bestimmt 0,1 bis 0,01 mg Eisen in 50 ccm mittels Dimethylglyoxim nach Behandlung der Probelösung mit Schwefelwasserstoff und Neutralisieren mit Ammoniak. F. Kröhnke[113] gibt eine Bestimmung des Ferroeisens mit Isonitrosoacetophenon[61] in Trink- und Brauchwasser an. Nach Reduktion mit Hydrazinsulfat wird mit der Lösung des Reagens in Chloroform unterschichtet und mit Ammoniak so lange geschüttelt, bis etwa $p^h = 8{,}0$ erreicht ist. Die Chloroformlösung wird dann kolorimetriert. Kupfer, Nickel, Kobalt müssen entfernt werden, Mangan stört auch in größeren Mengen nicht. E. Lyons[67] schlägt zur Bestimmung des Eisens die Thioglykolsäurereaktion vor, da ihre Empfindlichkeit durch andere Salze meist nicht beeinträchtigt wird. In Verbindung mit der Rhodanreaktion kann

[111] Siehe „109", l. c., Seite 214

[112] Journ. physic. Chem., **30**, 1688 (1926), durch C., **1927**, I, 633.

[113] Gas- und Wasserfach, **70**, 510 (1927), durch C., **1927**, II, 313.

man Ferri- und Ferroionen in ein und derselben Lösung bestimmen, indem man erst die Rotfärbung durch Rhodanid in saurer Lösung kolorimetriert und dann durch Zugabe von Thioglykolsäure und Ammoniak das Gesamteisen messen kann.

Kolorimetrische Bestimmungen als dreiwertiges Eisen.

Über die Bestimmung des Eisens mit Kaliumferrocyanid liegt das Referat einer Arbeit von H. W. VAN URK[114] vor. Störende Säuren werden durch Eindampfen nach Zugabe von Ammonpersulfat und Ammoniak und vorsichtigem Glühen des Abdampfrückstandes entfernt. Hierbei wird auch das zweiwertige Eisen vollständig oxydiert. W. R. MUMMERY[115] überprüft das Verfahren von W. B. WALKER[116], der den Aufschluß von Aschen mit Salpetersäure vornimmt und dann die Stickoxyde wegkocht. MUMMERY[115] findet beim Kolorimetrieren mit Ferrocyanid höhere Werte, wenn die Asche zuerst mit Salzsäure ausgezogen wird.

Über eine Bestimmung des Eisens in Wein und anderen Obsterzeugnissen siehe A. HANAK[117].

G. DENIGÉS[118] bringt ein Verfahren zur kolorimetrischen Schnellbestimmung des Eisens in Vorschlag, das auf der starken Färbung der Eisenchlorwasserstoffsäure $H_2FeCl_5$ beruht. H. W. VAN URK[119] macht auf die Verwendung der Pyramidonreaktion[75] zur Bestimmung des Eisens aufmerksam. Die für die kolorimetrische Messung günstigste Eisenkonzentration ist 0,03 bis 0,3 mg Eisen in 100 ccm. Die Konzentration des Pyramidons soll am besten 1% betragen. Der Einfluß der Azidität auf die Färbung wird untersucht und dabei gefunden, daß Säurekonzentrationen, welche einer n/10- bis n/5-Säure entsprechen, fast ohne Einfluß auf die Änderung der Farbintensität sind.

A. SSAGAIDATSCHNI und M. RAWITSCH[120] verwenden die

---

[114] Pharmac. Weekbl., **63**, 1101 (1926), durch C., **1926**, II, 2465.
[115] Analyst, **51**, 511 (1926), durch C., **1927**, I, 150.
[116] Analyst, **50**, 279 (1925), durch C., **1925**, II, 1617.
[117] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **60**, 291 (1930).
[118] Bull. Soc. Pharm., **67**, 81 (1929), durch C., **1929**, II, 2231.
[119] Pharmac. Weekbl., **63**, 1121 (1926), durch C., **1926**, II, 2207.
[120] Journ. Russ. phys.-chem. Ges., **58**, 1018 (1926), durch C., **1927**, I, 2112

violette Färbung, welche Ferrieisen mit Salicylsäure gibt, zur kolorimetrischen Bestimmung. Günstige Konzentrationen für den Vergleich sind 0,2 bis 0,3 mg Eisen in 100 ccm, die Salz- oder Schwefelsäurekonzentration soll 0,005 n sein. Störungen durch Aluminium beheben die Verfasser[120] durch einen Überschuß an Salicylsäure. Als Fehlergrenze werden 1 bis 3% angegeben. Einen Vorteil gegenüber der Rhodanreaktion dürfte diese Reaktion wohl kaum bieten. W. J. Agnew[76] benützt sie zum Nachweis von kleinen Mengen Eisen im Zink; er arbeitet in essigsaurer Lösung.

Einen neuen Apparat zur Messung der Farbintensität, das Schublehrenkolorimeter[121], hat A. L. Bernoulli[122] konstruiert und es für Eisenbestimmungen mittels Brenzkatechin verwendet. Es wurden mit der intensiv violetten Färbung, welche eine wässerige Lösung von Brenzkatechin in schwach alkalischer Lösung mit Ferriionen gibt, sehr gute Resultate erzielt. Mit Hilfe der „Inversionsmethode" ist es möglich, mit nur 0,1 ccm Eisen-Brenzkatechinlösung zu arbeiten. Eine zu messende Eisenmenge von 1,86 $\gamma$ gab einen bis auf etwa 0,4% genauen Wert, nämlich 1,852 $\gamma$ Eisen. Die Unsicherheit der optischen Bestimmung beträgt demnach nur $8 \times 10^{-9}$ g Eisen. Die Schichtdecke der benützten Küvette betrug 2 mm. Verfasser[122] bemerkt, daß diese Schichtdicke wohl nur für intensiv gefärbte Lösungen verwendbar ist.

Eine große Zahl von Arbeiten sind über die kolorimetrische Eisenbestimmung mittels Rhodanid veröffentlicht worden.

Bekannt ist der Umstand, daß Stoffe, die mit Eisen oder Rhodanid Komplexverbindungen liefern (Fluoride, Phosphate, Quecksilbersalze), die Rhodanidreaktion verhindern oder beeinträchtigen und daß gemäß dem für diese Reaktion gültigen Massenwirkungsgesetz der Ionengehalt der Lösung die Intensität der Rotfärbung bestimmt.

Ferner verdient der Umstand Beachtung, daß ein Verblassen der Rotfärbung eintritt. Es sei hier auf die Arbeit von B. S. Sharma[123] hingewiesen, nach welcher die Rotfärbung des

[121] Zu beziehen von Firma B. Fuess, Berlin-Steglitz.

[122] Helv. chim. Acta, **9**, 835 (1926).

[123] Journ. Soc. chem. Ind., **48**, 336 (1929), durch C., **1931**, I, 1951.

Eisen(3)rhodanids nach intensiver Bestrahlung im Dunkeln zurückgeht, wobei die Zeitdauer proportional der Menge ist. Bei diesen Versuchen handelt es sich um Eisenmengen der Größenordnung $10^{-11}$ g. Das Verblassen der Rotfärbung kann durch Persulfat nach H. N. Stockes und J. R. Cain[124] verlangsamt werden. Auch H. v. Halban und E. Zimpelmann[125] bestätigen dies. Sie können bei Anwendung der photoelektrischen Spektrometrie 1 $\gamma$ Eisen mit einer relativen Genauigkeit von etwa 1% mit Hilfe der Rhodanidreaktion kolorimetrieren. Es läßt sich also Eisen in einem Tropfen Blut (25 $mm^3$) quantitativ bestimmen. Vorläufig kam es den Verfassern nur darauf an, die Empfindlichkeit der Methode zu überprüfen.

Von dem Einfluß vorhandener Ionen auf die Farbintensität kann man sich oft durch Ausäthern des Ferrichlorids unabhängig machen — wie es z. B. H. L. Smith und J. H. Croke[126] tun, wenn Eisen neben viel Zink zu kolorimetrieren ist — oder auch durch Ausschütteln des Eisenrhodanids mit Äther oder Amylalkohol oder einer Mischung beider. Nach H. W. van Urk[114] sind nur die beiden genannten Flüssigkeiten zum Ausschütteln geeignet. Über die Entfernung störender Säuren siehe S. 349. L. S. v. d. Vlugt[127] will den störenden Einfluß von Salzen durch einen größeren Überschuß von Rhodanid ausschalten.

Bei den kolorimetrischen Bestimmungen ist es wichtig, die Standardlösungen genau so zu behandeln, wie die der Probe. H. L. Smith und J. H. Croke[126] setzen z. B. bei Anwesenheit von Kieselsäure in der Probe diese Säure auch der Vergleichslösung zu. Sie finden ferner, daß Wismut nur bei Anwesenheit von Salpetersäure stört. Die kolorimetrische Bestimmung selbst wird stets erst nach Ausschütteln mit Äther-Amylalkohol vorgenommen. Die Verfasser[126] bestimmen noch 1 $\gamma$ Eisen in 1 g Substanz, wenn eisenfreie Reagenzien, deren Darstellung und Prüfung beschrieben wird, verwendet werden.

Über Eisenbestimmungen in Wasser mittels der Rhodanfärbung be-

[124] Journ. Amer. chem. Soc., **29**, 409 (1907).
[125] Ztschr. Elektrochem., **34**, 387 (1928).
[126] Analyst, **51**, 511 (1926).
[127] Chem. Weekbl., **25**, 495 (1928), durch C., **1928**, II, 1914.

richtet O. Mayer[128], ferner P. Lehmann und A. Reuss[129] und K. Scheringa[130]. Über eine kolorimetrische Bestimmung des Eisens im Wein und anderen Obsterzeugnissen siehe A. Hanak[117]. Eine solche in Portlandzement gibt W. E. Haskell[131] an. Unter Benützung eines Eintauchkolorimeters bestimmt R. Wasmuth[132] Eisenmengen von etwa 4 bis 12 mg in Schlacken; die kolorimetrisch und titrimetrisch erhaltenen Werte differieren um 0,4 bis 1,1 mg. Der Eisengehalt von Mennige wurde von verschiedenen Autoren kolorimetrisch bestimmt. Über die genaueste Bestimmungsart bestehen noch Meinungsverschiedenheiten[133]. Über Eisenbestimmungen in organischen Produkten siehe G. Dominici[134]. Eisenspuren von 0,001% in Ölen bestimmen R. Lucas und F. Grassner[135].

## *Titan.*

Über die spektrographische Bestimmung von Titan siehe C. Porlezza und A. Donati[15]. Eine solche im Reinaluminium beschreibt H. Schleicher und J. Clermont[136]. R. Berg und H. Küstemacher[137] haben auf Grund der Tatsache, daß Kupfer, Eisen und Titan mit 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin wasserfreie, auch in mineralsaurer Lösung schwer lösliche Komplexsalze geben, eine gravimetrische Mikrobestimmung des Titans ausgearbeitet. Die zu wägende Titanylverbindung $(C_9H_5Br_2NO)_2$ TiO enthält nur 7,17% Titan. Die Verfasser führen Bestimmungen mit Titanmengen von etwa 10 bis 30 $\gamma$ aus. Die Fehler sind $+1\,\gamma$ bis $-2\,\gamma$. Die Arbeitsvorschrift siehe im Original. Auf die Anwendbarkeit des 8-Oxychinolins zur gravimetrischen Mikrobestimmung des Titans weisen R. Berg und M. Teitelbaum[138] hin.

Über die kolorimetrische Bestimmung des Titans mit-

---

[128] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **60**, 195 (1930).

[129] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, **54**, 374 (1927).

[130] Pharmac. Weekbl., **68**, 735 (1931), durch C., **1931**, II, 1886.

[131] Analyst, **48**, 14 (1926), durch C., **1927**, I, 2237.

[132] Ztschr. angew. Chem., **42**, 133 (1929).

[133] L. Springer, Glastechn. Ber., **6**, 452 (1928), durch C., **1929**, I, 442. H. Heinrich, Ztschr. angew. Chem., **41**, 450 (1928), und J. F. Sacher, Farben-Chemiker, **2**, 120 (1931).

[134] Folia chim. et microscopica, **3** (1928), durch C., **1929**, II, 3042.

[135] Mikrochemie, Emich-Festschrift, 204 (1930).

[136] Ztschr. analyt. Chem., **86**, 200 (1931).

[137] Mikrochemie, Emich-Festschrift, 26 (1930).

[138] Ztschr. analyt. Chem., **81**, 1 (1930).

tels Wasserstoffsuperoxyd stellt F. Guisberg[139] Untersuchungen an. Die Methode, in schwefelsaurer Lösung ausgeführt, gibt bei einem Gehalt von weniger als 0,3 mg $TiO_2$ in 100 ccm keine befriedigenden Resultate. Es wird vorgeschlagen, mit einer Reihe von Vergleichslösungen zu arbeiten. Dagegen bestimmen H. v. Halban und E. Zimpelmann[77] Mengen von 10 $\gamma$ Titan mit einer Genauigkeit von etwa 1%. Bei der Wasserstoffsuperoxydmethode stört die Anwesenheit von Phosphaten, da diese eine kleine Verschiebung der Farbe von Gelb nach Orange bewirken. F. G. Germuth[140] findet, daß sich diese Störung beheben läßt, wenn man bei Temperaturen zwischen 20 und 50° pro 0,1 mg des zu bestimmenden Titans je 1 ccm 0,1%iger Uranylacetatlösung zu der sauren Lösung gibt. Die Verfärbung tritt nicht ein, und unter den gewählten Bedingungen soll diese Stabilisierung der Färbung unabhängig von den anwesenden Phosphorsäuremengen sein. A. Gautier[141] will durch Verwendung wäßriger Helianthinlösungen als Vergleichslösungen die kolorimetrische Titanbestimmung mittels Wasserstoffsuperoxyd vereinfachen. Eine wenig empfindliche, aber ziemlich spezifische Reaktion der Gallussäure mit Titan benützt Papitra Nath Das Gupta[142] zur kolorimetrischen Bestimmung.

### *Uran.*

Über die spektrographische Bestimmung siehe C. Porlezza und A. Donati[15]. Eine gravimetrische Bestimmung von Uran mittels 8-Oxychinolin haben F. Hecht und W. Reich-Rohrwig[143] ausgearbeitet. (Vgl. Ref. Mikrochemie, VIII, 175 (1930).

Die Farbreaktion des Urans mit Kaliumferrocyanid haben M. Tissier und H. Benard[144] in quantitativer Hinsicht studiert und zu einer kolorimetrischen Bestimmung ausgearbeitet.

---

[139] Ztschr. anorgan. Chem., **198**, 162 (1931).
[140] Journ. Amer. chem. Soc., **50**, 1910 (1928).
[141] Am. Chim. analyt. Chim. appl. (2), **12**, 135 (1930), durch C., **1930**, II, 950.
[142] Journ. Ind. chem. Soc., **6**, 855 (1929), durch C., **1930**, I, 2928.
[143] Monatsh. Chem., **53—54**, 596 (1929), und Mikrochemie, X, 48 (1932).
[144] Compt. rend. Soc. Biolog., **99**, 1144 (1928), durch C., **1928**, II, 2582.

Pabitra Nath Das Gupta[145] bringt Tannin, Gallus- oder Resorcylsäure zur kolorimetrischen Bestimmung des Urans in Vorschlag.

Auf Grund der Radioaktivität des Urans hat H. Gräven[146] eine Methode zur Bestimmung dieses Elements in Mineralien und Gesteinen ausgearbeitet.

[145] Journ. Ind. chem. Soc., **6**, 763 (1929), durch C., **1930**, I, 1504.

[146] Sitzungsber. Akad. Wiss., Wien, Abt. IIa, **139**, 181 (1930), durch C., **1931**, I, 2645.

# Sammelreferat.

## Mikrobestimmungen des Eisens in biologischem Material*.

Von

Zdenko Stary,

Prag.

*(Eingelangt am 17. Juni 1932.)*

Da alle pflanzlichen und tierischen Gewebe Spuren von Eisen enthalten, kommt es beim qualitativen Nachweis von Eisen in biologischem Material in erster Linie auf den Nachweis einer relativen Eisenanreicherung, bezw. auf ihre möglichst genaue histologische Lokalisierung an. Die Nachweismethoden, die im wesentlichen auf der Fällung des Eisens als Sulfid, als Ferrocyanid und Ferricyanid beruhen und die in den letzten Jahren neue wichtige Anwendungsgebiete gefunden haben, finden sich in den Lehrbüchern der mikroskopischen Technik. Hier sei nur betont, daß man mit diesen Methoden natürlich nur das als Eisenion dissoziierbare, „anorganische" Eisen nachweisen kann. Da sich das Eisen im Hämoglobin, Myochrom, Oxyhämin usw. dieser Art der Bestimmung vollkommen entzieht, ist es nicht erstaunlich, daß histologische Befunde mit der chemischen Bestimmung des Gesamteisens oft sehr wenig übereinstimmen.

Um den Gesamteisengehalt der mikroskopisch sichtbaren Gewebselemente wenigstens einigermaßen schätzen und lokalisieren zu können, kann man nach A. Policard[1] Gewebsschnitte auf dem Objektträger bei gelinder Rotglut veraschen. Die auf dem Objektträger verteilte Asche ist je nach dem Eisengehalt des Gewebes an verschiedenen Stellen verschieden stark gelb gefärbt. Man vergleicht mit einer empirischen Skala, die durch Verbrennung von Eiweißschichten von bekanntem Eisengehalt hergestellt wird.

* Vgl. auch Seite 334 ff. des voraufgehenden Sammelreferats von K. Heller.

Auch die quantitative Bestimmung des Eisens in biologischem Material kann sich auf das Gesamteisen (vgl. S. 356), auf den organisch gebundenen Anteil (vgl. S. 361) oder auf den als Eisenion dissoziablen, „anorganischen" Anteil des Gesamteisens beziehen (vgl. S. 361). — Seit ferner durch die Untersuchungen von STARKENSTEIN gezeigt worden ist, daß die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Eisens eine verschiedene biologische Bedeutung haben, sind auch einzelne Methoden zur getrennten Bestimmung von zweiwertigem und dreiwertigem Eisen in biologischem Material ausgearbeitet worden (vgl. S. 362).

Bei der Entnahme und Vorbereitung des Untersuchungsmaterials zur Eisenmikrobestimmung muß auf die verwendeten Geräte (Scheren, Spritzen usw.) besonders geachtet werden. Die Probeentnahme erfolgt am sichersten mit stark vernickelten, mit Sodalösung angefeuchteten Instrumenten[2] oder mit Bronzeinstrumenten[3]. Jedoch verursachen bei den gewöhnlichen Bestimmungsmethoden auch gut polierte Stahlinstrumente keine meßbaren Fehler (über Kontrollversuche mit Zerkleinerung durch Glasscherben vgl. [4]). Die feinere Zerkleinerung, wenn eine solche überhaupt notwendig ist, erfolgt nicht durch Fleischmaschinen und dergleichen, die schwer sauber und rostfrei zu halten sind, sondern am besten durch Verreiben des feuchten Materials mit eisenfreiem Seesand[2, 5a] oder durch Trocknen und nachfolgendes Zerstoßen in Mörsern aus Glas oder Porzellan [6, 20].

Die Reinheit der Reagenzien ist durch wiederholte Leerversuche zu prüfen; spezielle Methoden zur Reinheitsprüfung der bei der feuchten Veraschung verwendeten Säuren sind schon seinerzeit von FR. JAHN (vgl. [7]) angegeben worden. Staub ist namentlich in der Nähe von Industriezentren stark eisenhaltig[22a, 22b, 36], über weitere Fehlerquellen vgl. [8].

## I. Bestimmung des Gesamteisengehalts.

Ehe eine quantitative Bestimmung des Gesamteisengehalts durchgeführt werden kann, muß festes Material in Lösung gebracht, eine eventuelle organische Bindung des Eisens aufgespalten werden; störende organische Substanzen (namentlich Eiweißkörper) müssen sorgfältig aus der Lösung entfernt werden.

Zu diesem Zweck kann man das Material, wie in der Makroanalyse üblich, bis zur völligen Verbrennung der organischen Substanzen glühen und die Asche in Säure auflösen. Für Mikrobestimmungen gut geeignet ist die Verbrennung der organischen Substanz durch Erhitzen mit oxydierenden Säuremischungen (vgl. S. 359). Endlich kann der gleiche Zweck auch durch Fällung der Eiweißkörper nach Abspaltung des organisch gebundenen Eisenanteils erreicht werden (vgl. S. 360).

### *1. Veraschung durch Glühen.*

Die Makromethoden arbeiten fast durchweg mit Veraschung durch Glühen, aber auch bei der Eisen m i k r o bestimmung wird die trockene Veraschung oft verwendet. Sie gestattet gegebenenfalls eine Bestimmung der Gesamtasche und kann leicht an eine Trockensubstanzbestimmung angeschlossen werden. Auch lassen sich kleine Mengen Substanz unverhältnismäßig leichter verglühen als größere Organteile.

Gewisse Schwierigkeiten bestehen aber auch bei der Veraschung kleiner Substanzmengen. Die oft in großem Überschuß anwesenden Alkalisalze bilden Schmelzen, welche verkohlte Substanz okkludieren und ihre völlige Verbrennung verhindern. Man unterbricht in solchen Fällen das Glühen, extrahiert mit heißem Wasser, wie in der Makroveraschung üblich, worauf sich die Veraschung meist leicht zu Ende führen läßt. Über die zum gleichen Zwecke von einzelnen Untersuchern vorgeschlagene Extraktion mit Salzsäure vergleiche das weiter unten über Flüchtigkeit des Eisenchlorids Gesagte[3, 57].

Es kann aber auch ein anderer Weg zur Entfernung der störenden Salze eingeschlagen werden, z. B. dann, wenn es sich um die Bestimmung des Hämoglobineisens im Vollblut handelt. Man versetzt das Vollblut mit der zehnfachen Menge gesättigter Pikrinsäurelösung und fällt auf diese Weise die Eiweißkörper und damit auch das Hämoglobin aus. Von der überstehenden, salzhaltigen Lösung wird abfiltriert und der Niederschlag in der PREGL'schen Mikromuffel verascht.

Feste Materialien (Organe, Pflanzenteile, Kot und dergleichen) können schon vor dem Veraschen durch Erhitzen mit Schwefel-

säure, eventuell unter Zusatz von Oxydationsmitteln, in Lösung gebracht werden, dann erst wird abgeraucht und geglüht (vgl. [5a, 5b]). Bei größeren Organteilen wird die durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt und zur Erzielung eines Durchschnittswertes ein aliquoter Teil der Lösung zur Bestimmung verwendet, bezw. verascht[11a, 11b, 20].

Die Veraschung kann durch Zusatz von Salpetersäure[9b] oder durch Zusatz von Nitraten (Ammonnitrat[49b], Magnesiumnitrat[9b]) sehr beschleunigt werden. Vorteilhaft ist dabei die Verwendung der PREGL'schen Mikromuffel.

Bei dem großen Chloridgehalt fast jeden biologischen Materials ist beim Glühen neben einer Umwandlung der Eisensalze in Oxyd auch eine teilweise Umwandlung in flüchtiges Chlorid möglich. Daß durch die Flüchtigkeit des Eisenchlorids hierbei Verluste entstehen können, die für die Mikroanalyse bereits merklich sind, ist durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen (vgl. [66c, 31] u. a.). Extrahieren der verkohlten Substanz mit HCl und nachfolgendes Weiterglühen oder Abrauchen mit HCl nach dem Glühen, wie es von einzelnen neueren Mikromethoden empfohlen wird, ist daher etwas bedenklich.

Schon G. BUNGE hat vor dem Veraschen einen kleinen Überschuß Natriumkarbonat zugegeben[13]. Zusatz von Alkali verhindert das Verdampfen von $FeCl_3$, greift Tiegel aus Quarz oder Porzellan jedoch sehr an. Auch Zusatz von Ammoniak wird empfohlen[81].

Starkes Glühen ist auch deshalb zu vermeiden, weil stark geglühtes Eisenoxyd durch Säuren nur schwer in Lösung gebracht werden kann (vgl. auch [15]). Namentlich Salpetersäure[12], aber auch Salzsäure[48] lösen geglühtes Eisenoxyd schlecht. Besser soll sich hierzu Schwefelsäure eignen. — Syrupöse Phosphorsäure löst das Eisenoxyd schon auf dem Wasserbad (vgl. [16c]). Man kann das Eisenoxyd auch durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat in Lösung bringen[14]. Auch wenn man der Substanz vor dem Glühen kleine Mengen von MgO, eventuell zusammen mit etwas $HNO_3$, zusetzt, verteilt sich das Eisenoxyd in dem Gemisch und kann nach dem Auskühlen schon durch kalte verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht werden[16a, 16b, 10b].

Während bei der Untersuchung von relativ eisenreichem Material, z. B. Blut, die Säuregemischveraschung der Veraschung durch Glühen mindestens gleichwertig ist, läßt sich bei extrem eisenarmem und fettreichem Material, z. B. Milch, das Glühen kaum umgehen (vgl. [17a, 17b, 18, 67] u. a.). Anderseits wird auch bei der Eisenbestimmung in besonders leicht verbrennlichem pflanzlichen Material (z. B. Blättern und dergleichen) die Veraschung durch Glühen den anderen Veraschungsmethoden vorgezogen[45].

### *2. Nasse Veraschung.*

Die Veraschung der organischen Substanzen durch oxydierende Säuregemische wird bei der Mikrobestimmung der meisten Aschenbestandteile der Veraschung durch Glühen meist vorgezogen, weil Verluste durch Verspritzen und Verdampfen der Substanz und durch Unlöslichwerden des Aschenrückstandes sich besser vermeiden lassen und weil bei der feuchten Veraschung die gleichzeitige Durchführung von Reihenversuchen leichter möglich ist.

In ihrer ursprünglichen Form (NEUMANN'sches Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch) hat die Säuregemischveraschung in zahlreiche Mikromethoden Eingang gefunden (vgl. [31, 62a, 62b, 50] u. a.). Statt oder neben der Salpetersäure können dem Säuregemisch auch andere Oxydationsmittel zugesetzt werden. Sehr wirksam ist tropfenweiser Zusatz von gesättigter Kaliumchloratlösung zu dem mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzten und etwas abgekühlten Veraschungsgemisch[19a, 45a] oder, ähnlich durchgeführt, der Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxyd[20, 11d, 21]. Rasche Oxydation erfolgt auch, wenn man die zu verascheude Lösung mit fein gepulvertem Ammoniumpersulfat und Salpetersäure erhitzt[22a, 22b] oder wenn man auf dem Wasserbad mit Salpetersäure erhitzt und $NO_2$ auf den Boden des Gefäßes einleitet[59]. KENNEDY[1] verascht mit Hilfe eines Säuregemisches, das aus zwei Teilen 60%iger Überchlorsäure und fünf Teilen konzentrierter Schwefelsäure besteht (vgl. auch [23, 66c]). Der Nachteil der feuchten Veraschung besteht in gelegentlichem Stoßen, eventuell auch Schäumen der Flüssigkeit beim Erhitzen. Das Stoßen tritt namentlich beim Zusatz von Kaliumchlorat zum Veraschungsgemisch auf[20], läßt sich aber auch bei Verwendung von $H_2O_2$ nicht immer vermeiden[22a]; verhält-

nismäßig ruhig geht die Veraschung bei der Persulfat-Salpetersäure-Methode vor sich.

### *3. Aufspaltung organischer Eisenverbindungen.*

Es ist nicht in allen Fällen notwendig, die Veraschung völlig zu Ende zu führen. Bei der Eisenbestimmung im Blut genügt es, das Eisen durch Erhitzen mit Säuren und Oxydationsmitteln aus seiner organischen Bindung im Hämoglobin freizusetzen und von dem dabei zur Fällung gebrachten Eiweiß abzufiltrieren. Man kann die organischen Eisenverbindungen auch durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat und konzentrierter Bromwasserstoffsäure aufgespalten und filtriert von dem hierbei entstandenen Niederschlag ab[24]. Oder man erhitzt mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad[25]. I. N. KUGELMASS[36] erwärmt mit konzentrierter Salzsäure und $H_2O_2$ auf dem Wasserbad, bis Lösung und Niederschlag völlig farblos geworden sind: Schüttelt man bei der nachfolgenden kolorimetrischen Bestimmung des Eisens als Rhodanid mit Amylalkohol aus, so braucht man den Eiweißniederschlag nicht abzufiltrieren.

Durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpersulfat wird das Eisen aus dem Blutfarbstoff auch schon in der Kälte abgespalten. Da hierbei keine Säureverluste entstehen können, ist dieses Verfahren namentlich bei denjenigen kolorimetrischen Bestimmungsmethoden zu empfehlen, bei denen die Säurekonzentration von Vergleichs- und Versuchslösung gleich groß sein muß. Die Eiweißkörper werden nach der Aufspaltung durch Zusatz von Natriumwolframat ausgefällt und filtriert (vgl. S. Y. WONG[19b]).

## II. Mikrobestimmung einzelner Eisenfraktionen in biologischem Material.

### *1. Bluteisen und Gewebseisen.*

Bestimmt man den Eisengehalt in tierischen oder menschlichen Gewebsstücken, so entspricht der gefundene Wert nicht nur dem Eisengehalt des Gewebes selbst, sondern auch dem Eisengehalt des Blutes, das sich in den Blutgefäßen des betreffenden Organstückes befindet. Der Blutgehalt des Gewebes und damit auch die Menge

des „intravaskulären" Eisens wechselt natürlich sehr stark und kann bei dem relativ hohen Eisengehalt des Blutes die Resultate der Gesamteisenbestimmung stark verwischen. Diese Fehlerquelle läßt sich im Tierversuch durch Spülung der Blutgefäße mit sauerstoffgesättigter Ringerlösung vermeiden, wie dies neben älteren Versuchen von ZALESKI namentlich von M. YABUSOE[2] und von V. HENRIQUES und A. ROCHE[5a, 5b] durchgeführt worden ist. Die letzteren Autoren injizieren lebenden Tieren solange Ringerlösung durch die Jugularvene, bis aus der gleichzeitig eröffneten Karotis an Stelle von Blut farblose Flüssigkeit abfließt.

### *2. Bestimmung des Hämoglobineisens.*

Ferner ist es für manche Fragestellungen von Interesse, denjenigen Anteil des Gesamteisens zu bestimmen, der in organischer Bindung in den verschiedenen eisenhaltigen Farbstoffen des Tierkörpers (Hämoglobin, Myochrom, ihre Abbauprodukte und ähnliches) enthalten ist. Blut oder mit Sand zerriebener Gewebsbrei wird zu diesem Zweck mit Salzsäure und der mehrfachen Menge Methylalkohol wiederholt verrieben, die Flüssigkeit sodann durch mehrere Stunden einwirken gelassen, die überstehende Flüssigkeit mit feingepulvertem Magnesiumsulfat geschüttelt, zentrifugiert und die erhaltene klare Lösung mit Hilfe einer Häminlösung von bekannter Konzentration kolorimetriert (vgl. [2, 5a, 5b]).

### *3. Das leicht abspaltbare, „anorganische" Eisen.*

Das nicht an Blutfarbstoff gebundene Eisen ergibt sich indirekt aus der Differenz zwischen Gesamteisen und Hämoglobineisen. Auf diesem Wege ist diese Eisenfraktion im Blut von G. FONTÈS und L. THIVOLLE[10b] und im Gewebe von V. HENRIQUES und A. ROCHE[5a, 5b] bestimmt worden.

Behandelt man Blut oder Gewebe mit verdünnten Säuren unter Vermeidung solcher Operationen, welche aus Hämoglobin Eisen abzuspalten vermögen, so läßt sich der anorganische Anteil des Eisens auch direkt nachweisen. Man digeriert mit 1,8 n-Salzsäure in der Kälte[26], besser mit 5 n-Salzsäure in der Hitze[27], oder mit n/5-Schwefelsäure in der Hitze[11c], fällt die Eiweißkörper sodann mit Trichloressigsäure und bestimmt das Eisen im Filtrat. Oder

man behandelt mit Verdauungssalzsäure, Pepsin und Pankreatin, ultrafiltriert und bestimmt das Eisen im Ultrafiltrat[28a, 28b]. Man kann Blut oder mit Sand zerriebene Organteile auch mit 20%iger Schwefelsäure verreiben, nach mehrstündigem Stehen abzentrifugieren und den Eisengehalt der überstehenden Flüssigkeit bestimmen[29]. Da die Cysteinoxydation nur von „anorganischem" Eisen katalysiert wird, braucht man, wenn man die Warburgsche Katalysenmethode zur Eisenbestimmung verwendet, das organisch gebundene Eisen aus der Lösung nicht zu entfernen. Man bestimmt das anorganische Eisen nach Zusatz von 0,2 n-Salzsäure[69]. Ob durch die aufgezählten, sehr verschieden eingreifenden Verfahren immer streng vergleichbare Mengen „leicht abspaltbaren" Eisens erfaßt werden, erscheint noch nicht völlig gesichert.

*4. Getrennte Bestimmung von zweiwertigem und dreiwertigem Eisen.*

Die Erkenntnis der verschiedenen biologischen Bedeutung von Ferri- und Ferroeisen (E. STARKENSTEIN[30]) führte zur Ausarbeitung von Methoden zur getrennten Bestimmung der einzelnen Wertigkeitsstufen des Eisens in biologischem Material. E. STARKENSTEIN[27] selbst verwendet die Rhodanmethode vor und nach Zusatz von $H_2O_2$. PINCUSSEN und ROMAN[29] haben zu dem gleichen Zweck eine titanometrische Methode ausgearbeitet. Über die Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen nebeneinander auf potentiometrischem Wege vgl. [31].

Das Untersuchungsmaterial wird durch Zusatz von Paraffin vor Luftzutritt geschützt. Auch die stabilisierende Wirkung der Phosphorsäure auf Ferroionen (FONTÈS und THIVOLLE[9b, 10a]) könnte für diesen Zweck verwendet werden.

## III. Bestimmungsmethoden.

Bei der großen Empfindlichkeit der meisten Farbreaktionen des Eisens werden die kolorimetrischen Bestimmungsmethoden bei der Eisenbestimmung in biologischem Material meist vorgezogen. Neben der sehr oft verwendeten Kolorimetrie des Rhodanids hat auch die Kolorimetrie des Ferrocyanids (vgl. S. 366), des Salicylats und Sulfosalicylats u. a. m. vereinzelt Anwendung gefunden (vgl. S. 366).

Sind die vorhandenen Eisenmengen etwas größer oder kann mehr Material für die Analyse verwendet werden, so verdienen die titrimetrischen Bestimmungsmethoden den Vorzug. Durch eine Reihe methodischer Fortschritte ist es in der letzten Zeit möglich geworden, auch sehr geringe Eisenmengen in biologischem Material auf titrimetrischem Wege zu bestimmen. Neben Modifikationen der bekannten manganometrischen (vgl. S. 367) und jodometrischen (vgl. S. 368) Verfahren ist mit besonderem Erfolg auch die Titration mit Titansalzen (vgl. S. 369) für die Mikrobestimmung des Eisens in biologischem Material verwendet worden.

Die gravimetrischen Methoden werden in der Regel nur für die Eisenbestimmung in definierten chemischen Substanzen oder Präparaten mit größerem Eisengehalt verwendet (vgl. S. 370).

### *1. Bestimmung des Eisens als Rhodanid.*

Die schon seinerzeit von L. Lapique[32] in die Biochemie eingeführte Rhodanmethode hat erst durch die allgemeine Einführung der kolorimetrischen Mikromethoden ihre heutige Bedeutung erlangt.

Wegen der großen Färbekraft des Rhodaneisens eignet sie sich besonders für die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen; eine Rhodaneisenlösung zeigt eine um zirka 10% stärkere Farbintensität als eine Hämoglobinlösung von gleichem Eisengehalt[4].

Es muß jedoch bei der kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen als Rhodanid auf eine ganze Reihe von Fehlerquellen geachtet werden. Auf die wichtigsten ist bereits im vorgehenden Sammelreferat (S. 350) hingewiesen worden. Hier sei nur eine Reihe von Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln erwähnt, auf die bei der Bestimmung der kleinen biologisch vorkommenden Eisenmengen besonders zu achten ist.

Zu hohe Werte können außer durch Verunreinigung der Reagenzien usw. namentlich durch Anwesenheit von salpetriger Säure erhalten werden, die bei der Säuregemischveraschung leicht in der veraschten Lösung erhalten bleiben kann. Man zerstört die salpetrige Säure durch Zusatz von etwas $H_2O_2$ (Walker vgl. [12]) oder aber durch Erwärmen und nachfolgendem Zusatz von etwa 50 mg Harnstoff (vgl. [33a]).

Zu niedrige Werte werden in erster Linie durch unvollkommene Umwandlung des vorhandenen Eisens in undissoziiertes $Fe(CNS)_3$ verursacht.

Wichtig ist ein großer Überschuß von Rhodanid[33b, 35], ferner gleicher Säuregehalt in Vergleichs- und Versuchslösung[19b, 35]. — Die Selbstzersetzung des Eisen-III-rhodanids (Reduktion des dreiwertigen Eisens durch das Rhodanid) führt zu einem mehr oder weniger raschen Absinken der Farbintensität. Daher konservieren Oxydationsmittel in geringem Überschuß die Rhodaneisenfarbe (Zusatz kleiner Mengen $HNO_3$[23] oder $H_2O_2$[34]). Ein großer Überschuß zerstört natürlich das Rhodanid. — Die als Standard dienende Rhodaneisenlösung ist nicht haltbar. Ein als Dauerstandard verwendbares Farbstoffgemisch ist von Smirk[22a] angegeben worden. Jedenfalls kolorimetriere man möglichst sofort nach Herstellung der Farblösung.

Von den Kationen, die Rhodan verbrauchen (Ag, Cu, Hg, Co), wird in biologischem Material nur gelegentlich Kupfer in störender Menge vorhanden sein können (z. B. in Nahrungsmitteln, bei Vergiftungen, bei Hämochromatose, bei niedrigen Tieren usw.). Dagegen sind von den Anionen, die die Rhodaneisenreaktion stören (Tartrate, Citrate, Oxalate, Fluoride, Phosphate, Jodate u. a.), die Phosphate in jedem biologischen Material vorhanden und finden sich in besonders großer Konzentration in Milch, Knochen, Harn und ähnlichem.

Zur Entfernung der Phosphate kann bei besonders phosphorreichem Material die Aschenlösung mit Ammonmolybdat gefällt und abfiltriert werden (vgl. [17a]). Die Fällung des Eisens als Sulfid bei neutraler Reaktion ist neuerdings von Lintzel[26] empfohlen worden. Zusatz von Kadmiumchlorid vor der Sulfidfällung gewährleistet auch bei geringen Eisenmengen ein quantitatives Niederschlagen des Sulfids[36].

Die oben genannten Fehlerquellen sind besonders störend, wenn man das Eisen-III-rhodanid in wässeriger Lösung kolorimetriert. Trotzdem wird, wenn es sich um phosphorarmes Material handelt oder die Phosphate vor der Kolorimetrie abgetrennt werden können, die Kolorimetrie in wässeriger Lösung von vielen Autoren noch immer vorgezogen.

Man kann die Farbenintensität jedoch sehr verstärken und die

Wirksamkeit der störenden Substanzen sehr einschränken, wenn man das Rhodanid in organische Lösungsmittel überführt. Bemerkenswert ist, daß Phosphate in der Orthoform die Kolorimetrie in organischen Lösungsmitteln nicht wesentlich stören, wogegen Pyrophosphate sehr stark hemmen[17b, 37].

Hat man phosphorreiches Material durch Glühen verascht, so müssen die dabei entstandenen Pyrophosphate durch Kochen mit NaOH[17b] oder vorsichtiges Eindampfen mit HCl[68] in Orthophosphate übergeführt werden.

Von T. Laszlo[38] ist die Methode von R. Willstätter[31], von L. Klein[39] die Methode von S. Y. Wong[19a] nachgeprüft worden. Es ergab sich, daß die Werte bei der Bestimmung im Blut wesentlich schlechter ausfallen als bei der Bestimmung in reinem Hämoglobin. Beide Methoden kolorimetrieren in wässeriger Lösung.

Der zuerst von W. M. Marriot und C. G. L. Wolff[40] angegebene Zusatz von Azeton wird in zahlreichen neueren Mikromethoden verwendet (vgl. [11, 20, 22a, 24]). Von den in Azeton unlöslichen Salzen wird abfiltriert. Daß durch die Flüchtigkeit des Azetons Fehler entstehen können, ist von S. Y. Wong[19a] eingewandt worden, doch läßt sich eine störende Verflüchtigung des Azetons wohl leicht vermeiden.

Über die Ausschüttelung des Eisenrhodanids in Äther, die schon in älteren Mikromethoden[11a, 41b] zur Eisenbestimmung verwendet worden ist, vgl. die neueren Arbeiten von D. v. Deseö[42] und G. Halfer[43]. Die Flüchtigkeit des Äthers und die beim Schütteln mit Wasser eintretende Volumsänderung sind die Haupteinwände gegen diese Modifikation des Rhodanidverfahrens.

Keine Volumsänderung und auch keine nennenswerte Verdampfung tritt beim Ausschütteln mit Amylalkohol ein. Die Lösung in Amylalkohol ist gegen Licht beständig (nicht gegen Hitze) und gehorcht dem Beerschen Gesetz. Schon einmalige Ausschüttelung ist nach R. P. Kennedy[4] quantitativ, da sich, ähnlich wie beim Äther, Additionsverbindungen zwischen dem Ferrirhodanid und dem organischen Lösungsmittel bilden. Orthophosphat stört nicht (vgl. [17b], ferner [4], Tabelle).

Von R. Schönheimer und F. Oshima[44] ist die Ausschüttelung des Eisen-III-rhodanids mit Essigester vorgeschlagen worden (vgl. hierüber auch [45]).

### *2. Bestimmung des Eisens als Ferrocyanid.*

Verglichen mit der Rhodanmethode haben die anderen kolorimetrischen Mikrobestimmungsmethoden des Eisens bei der Untersuchung biologischen Materials nur geringe Bedeutung. Die Berlinerblaureaktion, als kolorimetrische Mikromethode von W. Zangenmeister[46] in die physiologische Chemie eingeführt, wird nicht so leicht durch störende Substanzen beeinflußt, wie es bei der Rhodanreaktion in wässeriger Lösung der Fall ist, gibt jedoch etwas geringere Farbintensitäten als die Rhodanmethode. Das Ausflocken des Farbstoffs wird durch einen großen Überschuß Ferrocyankalium oder auch durch Zusatz von Schutzkolloiden (Gummilösung) verhindert.

Gegen die Anwendung der Berlinerblaureaktion zur Mikrobestimmung des Eisens spricht die Eigenfarbe des Ferrocyankaliums, das zur Erzeugung maximaler Farbintensität und zur Bildung der kolloidlöslichen Modifikation meist in großem Überschuß angewendet wird. Die Zersetzlichkeit des Ferrocyankaliums im Licht und in Gegenwart starker Säuren wird im allgemeinen wohl kaum meßbare Störungen verursachen (vgl. [47a, 47b]).

Die Ferrocyanidmethode ist für die Eisenmikrobestimmung in Pflanzenaschen[48] und für die Eisenbestimmung im Blut verwendet worden[49a]. Über die Ferrocyanidmethode vgl. auch S. 349 des vorhergehenden Sammelreferats.

### *3. Andere kolorimetrische Methoden.*

Auch die übrigen, im vorhergehenden Kapitel referierten, kolorimetrischen Methoden haben gelegentlich für biologische Zwecke Verwendung gefunden. So erwies sich die Kolorimetrie der Ferrichlorwasserstoffsäure als brauchbar für die Eisenbestimmung in 0,5 ccm Blut[49b]. Die Kolorimetrie mit Salicylsäure[49c] und Sulfosalicylsäure ist in saurer Lösung stark abhängig von der Säurekonzentration, weshalb man die Lösung bei der Kolorimetrie des Sulfosalicylats alkalisch macht und die hierbei entstehende kolloidale Braunfärbung kolorimetriert[50]. Die Methode erwies sich auch als geeignet für die Bestimmung der geringen im Sputum vorhandenen Eisenmengen[51a].

Analog der von F. Feigl[51b] vorgeschlagenen Verwendung des $\alpha\alpha'$-Dipyridyls zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens ist

von R. Hill[52] eine Methode zur Eisenbestimmung in biologischem Material angegeben worden, die die intensive Rotfärbung, die das $\alpha\alpha'$-Dipyridyl mit Ferroionen gibt, ausnützt. Das Eisen wird vorher mit Natriumhydrosulfit oder Hydrazinhydrat reduziert. Die entstehende Komplexverbindung ist sehr stabil und auch bei Luftzutritt jahrelang haltbar.

Für die Eisenbestimmung in Milch ist neuerdings auch die intensiv blaue Farbreaktion, die Eisen-III-Salze mit Alloxantin geben, vorgeschlagen worden[53a]. Die Farbreaktionen mit Thioglykolsäure[53b], Diisonitrosoaceton[54a], Brenzkatechin[54b], Pyramidon[55a], Isonitrosoacetophenon[55b], Dimethylglyoxim[56a, 56b] haben trotz großer Empfindlichkeit bei biologischem Material nur ausnahmsweise Verwendung gefunden. Die Farbreaktionen mit Acetylaceton, Benzoylaceton usw. erwiesen sich als der Rhodanreaktion nicht gleichwertig[40].

### *4. Maßanalytische Bestimmung mit Kaliumpermanganat.*

Die titrimetrischen Methoden, die bis zum Ausbau der neueren Mikromethoden fast ausschließlich in Verwendung waren, haben durch die Einführung der kolorimetrischen Mikromethoden gegenwärtig stark an Bedeutung eingebüßt. Doch sind gerade in den letzten Jahren einzelne ganz erhebliche Fortschritte erzielt worden, welche vermuten lassen, daß man nach weiterem Ausbau der Methoden auch bei der Bestimmung der kleinen, biologisch vorkommenden Eisenmengen zu den prinzipiell genaueren titrimetrischen Methoden wird zurückkehren können.

Die Bestimmung des Ferroeisens durch Titration mit Permanganat nach dem von Marguerite angegebenen Prinzip ist eine der am meisten verwendeten Halbmikromethoden zur Bestimmung des Eisens im Harn. Sie ist in den letzten Jahren durch zahlreiche Mikromethoden modifiziert worden.

Die wichtigste Fehlerquelle des Verfahrens liegt in der Schwierigkeit einer vollständigen Reduktion. Von den im Halbmikroverfahren verwendeten Reduktionsmitteln ($SO_2$, $SH_2$, Zn) hat nur das Zink auch in der Mikroanalyse Verwendung gefunden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß das Zink vollständig in Lösung geht, da sonst Eisen niedergerissen wird[16a]. Besser als Zink hat sich im Mikroverfahren Quecksilber bewährt[16b, 16c]. Besonders geeignet, da

leicht eisenfrei zu haben, ist Kupfer in Form von mit Salpetersäure angeätzten Kupferspänen[10a]. Die Titration kann in Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure auch bei Luftzutritt erfolgen, da überschüssige Phosphorsäure die Luftoxydation von Ferrosalzen verhindert[9b, 10a].

Mit der Reduktion des Eisens durch metallisches Zink arbeitet ferner auch die Mikromethode von M. M. Murray[57]. Man läßt die schwefelsaure Lösung der Blutasche in eine Saugflasche mit doppelt gebohrtem Gummistopfen durch ein Saugrohr einfließen, das mit Cadmiumsulfat angeätztes Zink enthält. Durch die andere Bohrung geht das Ausflußrohr der Permanganatbürette hindurch. Es wird mit 20%iger Schwefelsäure nachgewaschen und, während die Pumpe noch weitersaugt, titriert.

Die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Permanganat ist auch deshalb schwierig, weil bei kleineren Eisenmengen der Endpunkt der Titration nur schwer mit entsprechender Genauigkeit beobachtet werden kann (vgl. auch [58, 59, 60]). Sehr verschärfen kann man den Farbumschlag durch Zusatz von Phosphormolybdänsäure, die durch Ferrosalz zu einem blauen Farbstoff reduziert wird, den man dann mit Permanganat hinwegtitriert[9a, 9b, 10a, 10b, 16a, 16b, 16c].

Für die Eisenmikrobestimmung nach der Permanganatmethode ist es ferner von Bedeutung, daß man kleine Mengen von Eisenoxyd durch Überleiten von Wasserstoff bei Rotglut in der Mikromuffel quantitativ zu metallischem Eisen reduzieren und das metallische Eisen direkt in Phosphormolybdänsäure lösen kann, wobei entsprechend einer Oxydation von metallischem Eisen bis zum dreiwertigen Kation das dreifache Äquivalent Molybdänblau gebildet wird. Bei der Titration wird dann für die gleiche Eisenmenge dreimal soviel Kaliumpermanganat gebraucht wie bei der üblichen Titration des zweiwertigen Eisens, wodurch sich die Genauigkeit der maßanalytischen Mikrobestimmung natürlich wesentlich erhöht[10a, 10b]. Die Methode eignet sich namentlich für sehr eisenarmes Material, z. B. Milch, sehr gut[61].

### *5. Jodometrische Eisenmikrobestimmung.*

Das Verfahren nach A. Neumann ist in verschiedenen Modifikationen bis in die neueste Zeit eine der gebräuchlichsten Halbmikro-

methoden zur Eisenbestimmung in biologischem Material geblieben und gibt bei Anwesenheit entsprechender Eisenmengen sehr gute Resultate. In den letzten Jahren wurde sie von W. F. DONATH[62a] modifiziert, für die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen jedoch vom Autor selbst zugunsten der Rhodanmethode verlassen[62b] (vgl. auch [62c]).

Nach den Untersuchungen von A. WALLGREN[63] kann man, statt nach NEUMANN das Eisen durch Fällung als Phosphat in saurer Lösung zu isolieren, das Eisen in schwach saurer Lösung mit Nitroso-$\beta$-Naphthol fällen, die abfiltrierte und gewaschene Fällung in Salzsäure lösen und die jodometrische Titration in der üblichen Weise abschließen (vgl. auch [9b, 10a]).

Die für die Bestimmung kleiner Eisenmengen vorgeschlagene Vorlage von genau abgemessenen 2 mg Eisen führt natürlich, wie alle Differenzmethoden, zu einem Fehlerinkrement, das um so größer sein muß, je kleiner die zu bestimmende Eisenmenge ist (vgl. auch [26]).

### *6. Mikrobestimmung des Eisens nach der Titanmethode.*

Die Methode von K. KNECHT und E. HIBBERT ist zuerst von FR. JAHN[7] (vgl. auch R. A. PETERS[15]) für die Bestimmung kleiner Mengen Eisens in biologischem Material modifiziert worden. Neuere Nachprüfer (T. LASZLO[58]) erhielten mit der JAHN'schen Modifikation im Blut zu niedrige Werte, während an reinem Hämoglobin befriedigende Resultate erhalten werden.

Das Verfahren wurde in den letzten Jahren von HENRIQUES und ROCHE[59a, 59b] in Einzelheiten noch weiter ausgebaut. Die Inkonstanz des Titers namentlich sehr verdünnter Titanlösungen (vgl. [58, 59]) wird durch den Vorteil einer leichten Durchführbarkeit der Bestimmung ausgeglichen. Eine neue Modifikation des Verfahrens[59] gestattet 0,1 mg Eisen im Blut oder Gewebe mit einer Genauigkeit von zirka 1% zu bestimmen. Die Titanmethode hat sich auch für die Bestimmung des Eisens in Liquor und Kammerwasser gut bewährt (Kontrollbestimmungen von NITZESCU und GEORGESCU[64]).

Eine potentiometrische Mikrobestimmung des Eisens nach dem Titanverfahren wurde für Material biologischer Herkunft von MISLOWITZER und SCHÄFER[31] (vgl. auch [65]) ausgearbeitet: Ferri-

eisen wird durch Zusatz überschüssigen Titantrichlorids zu Ferrosalz reduziert, hierauf mit Bromat titriert. Hierbei wird zunächst der Überschuß des Titanchlorids und dann erst das Ferrosalz oxydiert. Am Ende der Titanoxydation und am Ende der Eisenoxydation tritt je ein Potentialsprung auf, der Bromatverbrauch zwischen beiden Potentialsprüngen entspricht der Gesamtmenge des vorhandenen Eisens. Die Methode gestattet es, auch Ferroeisen neben Ferrieisen zu bestimmen. Der Bestimmung können auf diesem Wege Eisenmengen bis zu 0,014 mg zugänglich gemacht werden.

Ebenfalls auf potentiometrischem Wege, und zwar nach dem von J. F. King und R. N. Washburne[66b] angegebenen Vorgang (vgl. das vorangehende Referat, S. 348) gehen auch J. F. King und F. L. Howard[66c] bei der Eisenbestimmung im Blut vor.

### *7. Gravimetrische Mikromethoden.*

Gravimetrisch läßt sich der Eisengehalt reiner biologischer Substanzen, wie Hämoglobin, Hämin und dergleichen, auf sehr einfache Weise bestimmen, indem man in der Mikromuffel verascht. Zur Kontrolle kann man dann bei Rotglut einen Wasserstoffstrom über die Substanz leiten, wobei das Oxyd innerhalb weniger Minuten in metallisches Eisen übergeführt wird. Aus dem Gewichtsverlust läßt sich die vorhandene Eisenmenge errechnen (vgl. [66a])

Die bekannte Fällungsmethode des Eisens als Nitroso-$\beta$-Naphthol nach Ilinski und Knorre, die schon seinerzeit von Jolles zu einer gravimetrischen Eisenbestimmungsmethode im Harn verwendet worden ist, ist neuerdings von G. Svedenius[67] für die gravimetrische Eisenmikrobestimmung in biologischem Material ausgebaut worden. Das gefällte, abfiltrierte und gewaschene Eisen-III-Nitroso-$\beta$-Naphthol wird verascht und als Oxyd gewogen.

### *8. Mikroeisenbestimmung durch Messung der katalytischen Wirksamkeit der Eisenlösung.*

Die Beobachtung, daß sich gewisse Oxydationsprozesse durch kleine Mengen von Schwermetallen sehr stark beschleunigen lassen und daß das Ausmaß der Beschleunigung von der Menge des anwesenden Schwermetalls abhängig ist, bietet die Möglichkeit, ein-

zelne Schwermetalle noch in äußerst geringen Mengen nachzuweisen und ihre Menge zu bestimmen.

Die auf diesem Prinzip beruhende, von O. WARBURG[68, 69] ausgearbeitete Methode benützt die katalytische Wirkung des Eisens und des Kupfers auf die Oxydation des Cysteins, die bei neutraler oder alkalischer Reaktion durch den Luftsauerstoff nach dem folgenden Schema erfolgt:

$$2(HS \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH) + O = H_2O + (S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot \cdot COOH)_2$$

Verwendet werden 15 ccm fassende Gefäße in Form von Erlenmeyer-Kölbchen, deren durchbohrter, eingeschliffener Stopfen in ein Manometerrohr ausläuft. An der Seitenwand befindet sich eine retortenförmige Ausstülpung, die durch einen Tubus mit eingeschliffenem Stöpsel von außen zugänglich ist. In den ausgestülpten Teil werden 5 bis 6 mg Cysteinchlorhydrat sowie die auf Eisen zu prüfende Aschenlösung eingebracht. In den Hauptteil kommt eine Pufferlösung von alkalischer Reaktion. Man verschließt mit dem Manometerrohr, bringt auf konstante Temperatur, mischt den Inhalt durch, wobei durch die Pufferlösung das unbeständige Cystein aus dem beständigen Hydrochlorid freigesetzt wird. Man schüttelt hierauf 20 Minuten lang im Thermostaten. Der Sauerstoffverbrauch wird an dem Manometer abgelesen. Parallel wird ein Leerversuch durchgeführt sowie ein Standardversuch, bei dem eine bekannte Kupfermenge zugesetzt worden ist. Aus der Differenz im Sauerstoffverbrauch dem Leerversuch gegenüber und im Vergleich zum Sauerstoffverbrauch des Standardversuchs ergibt sich — bei Lösungen, die keine anderen Schwermetalle enthalten — direkt der Eisengehalt der untersuchten Lösung.

Ist — wie in Aschen biologischer Herkunft sehr häufig — außer Eisen auch Kupfer vorhanden, so führt man die Bestimmung in Gegenwart von Pyrophosphaten durch, da die katalytische Eisenwirkung auf die Cysteinoxydation durch Pyrophosphate vollkommen gehemmt wird. Man erhält auf diese Weise diejenige Reaktionsbeschleunigung, die nur dem Kupfergehalt der Probe entspricht und kann sie von dem im Hauptversuch erhaltenen Wert in Abzug bringen. Analog wie Pyrophosphat, jedoch schon bei geringerer Konzentration wirkt auch das $\alpha$-$\alpha'$-Dipyridyl (R. HILL[52]).

Die nach der WARBURG'schen Methode bestimmbaren Eisenmengen bewegen sich in der Größenordnung von 0,1 Mikrogramm. Die Methode erfordert dieser Größenordnung entsprechende Reinheit der Reagenzien sowie Apparaturen aus eisenfreiem Material. (Die Einzelheiten der Methodik sind im Original nachzusehen.)

## *Literatur.*


[1] A. POLICARD, Compt. rend. Acad. Sciences, **176**, 1012 (1923); **176**, 1187 (1923).

[2] M. YABUSOE, Biochem. Ztschr., **157**, 388 (1925).

[3] E. B. FORBES und R. W. SWIFT, Journ. of biol. chem., **67**, 520 (1926).

[4] R. P. KENNEDY, Journ. of biol. chem., **74**, 385 (1927).

[5a] V. HENRIQUES und A. ROCHE, Bull. de la soc. chim. biol., **9**, 501 (1927).

[5b] V. HENRIQUES und A. ROCHE, Bull. de la soc. chim. biol., **9**, 527 (1927).

[6] C. A. ELVEHJEM und W. H. PETERSON, Journ. of biol. Chem., **74**, 433 (1927).

[7] FR. JAHN, Ztschr. physiol. Chem., **75**, 315 (1911).

[8] S. SAKUMA, Biochem Ztschr., **142**, 74 (1923).

[9a] G. FONTÉS und L. THIVOLLE, Compt. rend. de la soc. biol., **88**, 752 (1923).

[9b] Dieselben, Compt. rend. de la soc. biol., **89**, 587 (1923).

[10a] Dieselben, Bull. de la soc. de chim. biol., **5**, 325 (1923).

[10b] Dieselben, Compt. rend. de la soc. biol., **93**, 689 (1929).

[11a] G. DOMINICI, Arch. sci. med., **53**, 129, 390, (1929).

[11b] Ders., Boll. soc. ital. sper., **3**, 1047 (1928).

[11c] Ders., Arch. sci. med., **53**, 538 (1929).

[11d] Ders., Fol. clin. chim. microscop., **3**, 65 (1928).

[12] W. R. MUMMERY, Analyst, **51**, 511 (1926), vgl. auch W. B. WALKER, Analyst, **50**, 279, (1925).

[13] Vgl. C. A. SOCIN, Ztschr. physiol. Chem., **15**, 102 (1890).

[14] A. LECLÈRE, Journ. pharm. et chim. (7), **7**, 587 (1913).

[15] R. A. PETERS, Journ. Physiol., **44**, 141 (1912).

[16a] P. FLEURY, Journ. pharm. et chim. (8), **9**, 561 (1929).

[16b] P. FLEURY und J. MARQUE, Journ. pharm. et chim. (8), **9**, 568 (1929)

[16c] Dieselben, Bull. de la soc. de chim. biol., **11**, 1123 (1929).

[17a] C. A. ELVEHJEM und E. B. HART, Journ. of biol. chem., **67**, 43 (1926).

[17b] C. A. ELVEHJEM, Journ. of biol. chem., **86**, 463 (1930).

[18] R. LICHTENSTERN, Acta paediatr., **1**, 194 (1921).

[19a] S. Y. WONG, Journ. of biol. chem., **55**, 421 (1923).

[19b] Ders., Journ. of biol. chem., **77**, 409 (1928).

[20] F. S. FOWWEATHER, Biochem. Journ., **20**, 91 (1926).

[21] L. PINCUSSEN, Mikromethodik, 5. Aufl., 108 (1930).

[22a] F. H. SMIRK, Biochem. Journ., **21**, 36 (1927).

[22b] Ders., Biochem. Journ., **22**, 201 (1928).

[23] M. DUPRAY, Journ. of laborat. a. clin. med., **12**, 917 (1927).

[24] L. Berman, Journ. of biol. chem., **35**, 231 (1918).
[25] A. L. Brown, Journ. Amer. chem. soc., **44**, 423 (1922).
[26] W. Lintzel, Ztschr. Biol., **83**, 289 (1925).
[27] E. Starkenstein und H. Weden, Arch. f. exp. Path., **134**, 274 (1928).
[28a] G. Barkan, Ztschr. physiol. Chem., **148**, 124 (1925).
[28b] Ders., Ztschr. physiol. Chem., **171**, 179, 194 (1927).
[29] L. Pincussen und W. Roman, Biochem. Ztschr., **231**, 54 (1931).
[30] E. Starkenstein, vgl. z. B. Naturwissenschaften, **18**, 875 (1930).
[31] E. Mislowitzer und W. Schaefer, Biochem. Ztschr., **168**, 215 (1926).
[32] L. Lapique, Bull. de la soc. biol., **41**, 167 (1889), Bull. de la soc. chim. (3), **2**, 774 (1889), ferner (3), **7**, 81, 113 (1892), (3), **13**, 282 (1895).
[33a] R. Willstätter und A. Pollinger, Ztschr. physiol. Chem., **130**, 281 (1923), und zwar S. 289.
[33b] R. Willstätter, B., **53**, 1152 (1920).
[34] G. Nachtigall und M. Bayer, Arch. f. Hygiene, **100**, 35 (1928).
[35] L. S. v. d. Vlugt, Chem. Weekbl., **25**, 495 (1928).
[36] J. N. Kugelmass, Bull. de la soc. chim. biol., **4**, 577 (1922).
[37] G. W. Leeper, Analyst, **55**, 370 (1930).
[38] T. Laszlo, Biochem. Ztschr., **237**, 483 (1931).
[39] L. Klein, Biochem. Ztschr., **237**, 492 (1931).
[40] W. M. Marriot und C. G. L. Wolff, Journ. of biol. chem., **1**, 451 (1906).
[41a] W. Authenrieth und A. Funk, Münchner Med. Wochenschr., **59**, 765 (1912).
[41b] H. Lachs und H. Friedenthal, Biochem. Ztschr., **32**, 130 (1911).
[42] D. v. Deseö, Biochem. Ztschr., **146**, 323 (1924).
[43] G. Halfer, Arch. méd. enf., **33**, 659 (1930).
[44] R. Schönheimer und F. Oshima, Ztschr. physiol. Chem., **180**, 254 (1929) (Fußnote).
[45] D. Runehjelm, Biochem. Ztschr., **224**, 481 (1930).
[46] Ztschr. Biol., **33**, 72 (1896).
[47a] C. Porlezza, Annali chim. applic., **13**, 48 (1923).
[47b] R. Nagaseko, Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ. Serie A, **11**, 95 (1928).
[48] L. Maquenne, Bull. soc. chim. de France (4), **29**, 585 (1921).
[49a] F. Reis und H. H. Chakmakian, Journ. of biol. chem., **92**, 59 (1931).
[49b] Denigès, Bull. Soc. Pharmac. Bordeaux, **67**, 81 (1929).
[49c] A. Ssagaidatschni und M. Rawitsch, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., **58**, 1018 (1926).
[50] L. Lorber, Biochem. Ztschr., **181**, 391 (1927).
[51a] J. Paviot, R. Chevalier und L. Revol, Compt. rend. de la soc. biol., **99**, 1749 (1928).
[51b] F. Feigl und H. Hamburg, Ztschr. analyt. Chem., **86**, 1 (1931).
[52] R. Hill, Proc. of the royal soc. London (B) **107**, 205 (1930).
[53a] E. Lesné, R. Clement und P. Zizine, Bull. de la soc. chim. biol., **12**, 1410 (1930); Lait, **11**, 355 (1931).

[53b] E. Lyons, Journ. Amer. chem. Soc., **49**, 1916 (1927).
[54a] J. V. Dubský und M. Kuraš, Chem. listy, **23**, 496 (1929).
[54b] A. L. Bernoulli, Helv. chim. acta, **9**, 835 (1926).
[55a] H. W. van Urk, Pharm. Weekbl., **63**, 1078, 1101, 1121 (1926).
[55b] F. Kröhnke, Gas- und Wasserfach, **70**, 510 (1927).
[56a] G. Schwarz, Milchwirtschaftl. Forschungen, **3**. 468 (1926).
[53b] K. Nagaseko, Memoirs Coll. Science; Kyoto Imp. Univ. Ser. A, **11**, 113 (1928).
[57] M. M. Murray, Biochem. Journ., **18**, 852 (1924).
[58] A. Brukl, Mikrochemie, **I**, 56 (1923).
[59] A. Roncato, Arch. di scienze biol., **6**, 278 (1924).
[60] H. Horsters, Biochem. Ztschr., **232**, 469 (1931).
[61] Dorlencourt und Calugreanu-Nandris, Nourrisson, **17**, 227 (1929).
[62a] W. F. Donath, Mededeel. v. d. dienst d. volksgezondh. in Nederlandsch. Indie, **1926**, 184.
[62b] Ibidem, **1926**, 261.
[62c] Mengert-Presser, Mededeel. v. d. dienst d. volksgezondh. in Nederlandsch. Indie, **1926**, 240.
[63] A. Wallgren, Upsala Läk. för Förh. N. F., **36**, 329 (1931).
[64] J. J. Nitzescu und J. D. Georgescu, Compt. rend. de la soc. biol., **105**, 751 (1930).
[65] I. M. Kolthoff und O. Tomiček, Recueil des travaux chim. des Pays bas, **43**, 775, 798 (1924).
[66a] M. Nicloux und G. Welter, Bull. de la soc. de chim. biol., **3**, 170 (1921).
[66b] J. F. King und R. N. Washburne, Journ. physic. Chem., **30**, 1688 (1926).
[66c] J. F. King und F. L. Howard, Journ. of biol. chem., **75**, 27 (1927).
[67] G. Svedenius, Acta paediatr., **9**, 1 (1929).
[68] O. Warburg, Biochem. Ztschr., **187**, 255 (1927).
[69] O. Warburg und H. A. Krebs, Biochem. Ztschr., **190**, 143 (1927).

# Sammelreferat.

## Kobalt, Nickel, Mangan, Zink.

Von

**Kurt Heller.**

Prag.

## Qualitativer Teil.

*(Eingelangt am 1. Juli 1932.)*

Wie die vorhergehenden Sammelreferate[1] ist auch das vorliegende als Fortsetzung der zusammenfassenden Fortschrittsberichte von F. Emich[2] und A. Benedetti-Pichler[3] gedacht.

### *Kobalt.*

Über die Verwendbarkeit des Kleinspektrographen zur Feststellung von Kobalt in Eisen berichtet G. Scheibe[4]. E. Bayle und L. Amy[5] schlagen Metallspuren elektrolytisch an der Spitze drahtförmiger Elektroden nieder und führen den Nachweis spektrographisch. An Kupferelektroden lassen sich noch 10 $\gamma$ Co nachweisen. Einzelheiten sind in der Originalarbeit einzusehen. P. Dutoit und Chr. Zbinden[6] finden bei spektrographischer Prüfung von Organaschen Kobalt im Pankreas; in der Leber war es nicht nachweisbar. H. Munro Fox und H. Ramage[7] trocknen tierische Gewebe und Organe von Würmern und Mollusken bei 100° und verbrennen je 50 mg, in

[1] Mikrochemie, **VIII**, 182 (1930), ferner **IX**, 451 (1931) und **XII**, 327 (1933).

[2] „Mikrochemisches Praktikum", 1931, und „Lehrbuch der Mikrochemie", 1926, Verlag Bergmann, München.

[3] Mikrochemie, **IV**, 35—38 (1926), ferner „Fortschritte der Mikrochemie" **1928**, 224—227, von G. Klein und R. Strebinger, Verlag Deuticke, Wien.

[4] Arch. Eisenhüttenwesen, **4**, 579 (1931), durch C., **1931**, II, 2360.

[5] Bull. Soc. chim. (4), **43**, 604 (1928).

[6] Compt. rend. Acad. Sciences, **190**, 172 (1930), durch C., **1930**, II, 1385.

[7] Nature, **126**, 682 (1930), durch C., **1931**, I, 1137.

Filtrierpapier gewickelt, vor dem Spalt eines Quarzspektrographen; Kobalt wurde vielfach nachgewiesen. C. Porlezza und A. Donati[8] berichten über den spektrographischen Nachweis von Kobalt in Tuff und in eruptiven Produkten[9].

W. F. Withmore und F. Schneider[10] stellen Untersuchungen über die Kristallfällungen des Kobalts besonders mittels Quecksilberrhodanid an. J. M. Korenmann[11] weist mit einem Reagens, bestehend aus zwei Teilen gesättigter, wäßriger Pikrinsäurelösung und einem Teil 10%iger Ammoniaklösung, 0,3 $\gamma$ Co nach; es entstehen Nadelbüschel. Über eine Kristallfällung von Kobalt mittels Urotropinsulfat und Ammonrhodanid siehe A. Martini[12]. Nach J. M. Korenmann[13] geben Kobaltsalze mit 10%igen Urotropinlösungen, welchen pro 10 ccm 0,54 g Ammonrhodanid zugesetzt sind, rechtwinklige, viereckige Kristalle, die im zurückgeworfenen Licht rosafarbig sind. Erfassungsgrenze: 0,5 $\gamma$ Co. P. Ray und P. B. Sarkar[14] erfassen mit einer Lösung, bestehend aus gleichen Teilen gesättigter Urotropin- und 2%iger Ammonrhodanidlösung, 0,15 $\gamma$. Mittels Natriumdithionat und Urotropin sind noch 0,02 $\gamma$ Co nachweisbar. Näheres siehe die Originalarbeit. A. Martini[15] beschreibt eine Kristallfällung mit Pyridin und Ammonrhodanid; bei Verwendung von Anilin statt des Pyridins erhält er ebenfalls charakteristische Kristalle. Über den Nachweis von Kobalt mittels salpetersaurem Chinolin und Ammonrhodanid siehe J. M. Korenmann[16]. Das „Rhodanchinolin" ist stets frisch herzustellen, und zwar durch Vereinigung von gleichen Teilen Chinolin und Ammonrhodanid und Zugabe von verdünnter Salpetersäure bis zur Auflösung des Chinolins[17].

---

[8] Ann. Chim. Appl., **16**, 457 (1926), durch C., **1927**, I, 991.
[9] A. Donati, Ann. chim. Appl., **16**, 475 (1926), durch C., **1927**, I, 991.
[10] Mikrochemie, **VIII**, 301 (1930).
[11] Journ. chem. Ind., 8, 276 (1931), durch C., **1931**, II, 281.
[12] Mikrochemie, **VI**, 30 (1928).
[13] Pharm. Zentralhalle, **70**, 712 (1929).
[14] Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 253.
[15] Mikrochemie, **VII**, 31 (1929).
[16] Mikrochemie, **IX**, 227 (1931).
[17] J. M. Korenmann, Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 772 (1930).

Ein Tüpfelnachweis des Kobalts in saurer Lösung mit dem von F. FEIGL[18] vorgeschlagenen Reagens Ammonrhodanid + + Aceton gelingt nach J. M. KOLTHOFF[19] noch mit 0,5 $\gamma$ Co, wenn man auf der Tüpfelplatte zu 1 Tropfen (= 0.05 ccm) Probelösung 5 Tropfen einer mit Ammonrhodanid gesättigten Acetonlösung gibt. Es tritt Blaufärbung durch Bildung von $K_2[Co(CNS)_4]$ ein. Auf diese Art kann in Nickellösungen von höchstens 0.2% noch 0,5 $\gamma$ Co an der blaugrünen Färbung erkannt werden. Grenzverhältnis: Co : Ni = 1 : 200. Neben der tausendfachen Menge Eisen kann noch 1 $\gamma$ Kobalt nachgewiesen werden, wenn man das Eisen durch Zusatz von einigen Milligramm Ammoniumfluorid zur Probelösung, als $(NH_4)_3[FeF_6]$ komplex bindet, wonach dann mit Rhodanidion keine Rotfärbung mehr eintritt. Als mikrochemische Methode ist auch die von A. GLAZUNOV[20] vorgeschlagene zu betrachten, der ein mit Reagenslösung getränktes Filtrierpapier zwischen das zu untersuchende, schwach polierte Stück Legierung und einen anderen Metallkörper gibt und nun elektrolysiert. R. JIRKOVSKY[21] weist auf diese Art Kobalt nach Exposition von 2 bis 3 Minuten bei 4 Milliampere mit einem Filtrierpapier nach, das mit einer Lösung von Ammonrhodanid, Ammonacetat und Weinsäure getränkt wurde. Statt Ammonrhodanid[19] ist auch Kaliumrhodanid verwendbar. Nach A. KOMAROVSKY und B. OWETSCHKIN[22] zeigt der von N. A. TANANAEFF[23] vorgeschlagene Kobaltnachweis mittels Kaliumrhodanid, Zinnchlorür und Anilin keine Vorteile gegenüber dem mit Kaliumrhodanid allein durchgeführten Nachweis. B. J. F. DORRINGTON und A. M. WARD[24] benützen Kaliumcyanat als Reagens, dessen Verwendung statt Rhodanid nach J. M. KOLTHOFF[19] die Empfindlichkeit des Nachweises herabsetzt. Immerhin

---

[18] Österr. Chem. Ztg., **11**, 12 (1923).

[19] Mikrochemie, **VIII**, 176 (1930), siehe auch F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, **1931**, 194, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

[20] Chim. et Ind., **23**, 311 (1930), durch C., **1930**, II, 1104.

[21] Chemické listy, **25**, 254 (1931).

[22] Chem.-pharm. Berichte, **1926**, durch C., **1927**, I, 3021.

[23] Ztschr. anorgan. Chem., **140**, 320 (1925).

[24] Analyst, **54**, 327 (1929), durch C., **1929**, II, 1186.

erkennt R. Ripan[25] noch 2 $\gamma$ Co mittels Kaliumcyanat in essigsaurer acetonhaltiger Lösung.

M. Gutiérrez de Celis[26] versetzt 1 ccm der zu prüfenden Lösung mit 2 ccm einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung und 6 ccm Alkohol; beim Umschütteln bildet sich ein blaues, schweres Öl. Erfassungsgrenze: 2,3 $\gamma$ Co in 1 ccm. Den Nachweis des Kobalts als Kaliumkobaltinitrit benützt A. Scheinkmann[27] in seinem systematischen Analysengang mit kleinen Kationenmengen. Über die von ihm benützten Apparaturen siehe die Originalarbeit. Einen Nachweis von Kobalt, auch neben beträchtlichen Mengen Nickel, Eisen und Mangan als $Cs_2K[Co(NO_2)_6]$ schlagen H. Yagoda und H. M. Patridge[28] vor. Zur essigsauren Lösung gibt man 2 ccm sechsmolarer Kaliumnitrit- und 0,5 ccm 0,25 molarer Caesiumsulfatlösung. Nach drei Minuten Stehen bildet sich auch bei Anwesenheit von nur 10 $\gamma$ Co in 1 ccm ein Niederschlag des Kobaltinitrits. Nach M. E. Bertrand[29] gelingt der Nachweis von geringen Mengen Kobalt in Stahl mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Weinsäure. Es entsteht eine rotbraune Trübung, die sich bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rosa färbt. Kupfer und Nickel müssen durch Cyankalizusatz unschädlich gemacht werden. Empfindlichkeitsangaben fehlen. Nach A. Lieberson[30] wird Arseno-phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Natriumcyanid durch 10 $\gamma$ Co in 5 ccm zu blauer, wolframiger Säure reduziert, eine Reaktion, die auch bei Anwesenheit von 2 bis 3 mg Nickel gelingt. Quecksilber-, Kupfer-, Zinn-, Mangan- und Eisensalze stören, ebenso Sulfide. Über die Sorption von Kobaltionen bei Fällung des Mangans als Manganperoxyd mittels Ammonpersulfat teilt K. A. Jensen[31] beachtenswerte Versuche mit.

Außer einigen sehr guten neuen Farbreaktionen auf Kobalt mit organischen Stoffen (siehe später) ist die bereits als

---

[25] Bull. Soc. Stiinte Cluj, **4**, 144, durch C., **1929**, I, 2905.
[26] Anales Soc. Espagnola Fisica Quim., **29**, 262 (1931), durch C., **1931**, II, 92.
[27] Ztschr. analyt. Chem., **83**, 176 (1931).
[28] Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4857 (1930).
[29] Bull. Soc. chim. Belg., **38**, 364 (1929), durch C., **1930**, I, 2772.
[30] Journ. Amer. chem. Soc., **52**, 464 (1930).
[31] Ztschr. analyt. Chem., **86**, 426 (1931).

Nachweis eingeführte Reaktion mit α-Nitroso-β-Naphthol überprüft worden[31a]. W. BÖTTGER[32] führt an Hand dieses Nachweises Empfindlichkeitsstudien durch. Er zeigt, daß sich die von F. W. ATACK[33] verwendete schwach alkalische Reagenslösung besser eignet als die durch Sättigen von 50%iger Essigsäure bereitete[31a]. Bei Ausführung einer Tüpfelreaktion erhält man mit der letzteren Lösung, auch beim Leerversuch, nach dem Eindunsten einen rotbraunen Fleck, welcher die für die Kobaltverbindung charakteristische Rotfärbung etwas verdeckt, so daß F. FEIGL und R. STERN[34] eine Erfassungsgrenze von 0,049 γ Co erreicht, während W. BÖTTGER[32] mit der schwach alkalischen Reagenslösung noch 0,006 γ Co nachweist. Zur Herstellung dieser Lösung werden 0,1 g α-Nitroso-β-Naphthol mit 20 ccm Wasser und 1 ccm 2n-Natronlauge gekocht und das Filtrat auf 200 ccm verdünnt. Vor Verwendung wird mit dem gleichen Volumen Ammoniumchloridlösung versetzt. Nickel, Eisen und andere Salze geben nach W. BÖTTGER[35] Färbungen, welche auf Zusatz von Schwefelsäure verschwinden; Zink, Mangan, Weinsäure und Zitronensäure stören nicht. Bei Beobachtung im Lichte der Bogenlampe ist eine Trübung durch 0,000006 γ Co in 1 ccm mittels α-Nitroso-β-Naphthol noch wahrnehmbar. Trotz dieser bedeutend höheren Empfindlichkeit betont W. BÖTTGER[32], daß eine Identifizierung von Kobalt viel sicherer durch eine Tüpfelreaktion erfolgt, da bei Beobachtung derart minimaler Trübungen das Moment der Spezifität (Möglichkeit von Verunreinigungen) verloren geht. Den Empfindlichkeitsangaben haftet eine Unsicherheit von etwa 20% an. Näheres siehe in der Originalarbeit. Ferri-, Uranyl-, Kupfer- und Palladiumsalze liefern nach F. FEIGL[36] mit α-Nitroso-β-Naphthol gleichfalls unlösliche und farbige Verbindungen. Bei Benützung einer 1%igen Lösung von α-Nitroso-β-Naph-

---

[31a] M. ILLINSKY und G. v. KNORRE, B., **18**, 699 (1885).

[32] Mikrochemie, EMICH-Festschrift, **1930**, 29.

[33] Journ. Soc. Chem. Ind., **34**, 641 (1915), durch C., **1915**, II, 491.

[34] Ztschr. analyt. Chem., **60**, 32 (1921).

[35] „Qualitative Analyse", 4. bis 7. Aufl., **1925**, 280, Engelmann-Verlag, Leipzig, und „Qalitative Analyse anorgan. Verbindungen" aus BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. I, 148, Springer-Verlag, Berlin.

[36] F. FEIGL, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", **1931**, 191 bis 193, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig.

thol in Aceton gelingt der Nachweis von 0,84 $\gamma$ Kobalt neben der 2100fachen Eisenmenge und von 0,25 $\gamma$ Co neben der 1000fachen Menge Uran, wenn man das Eisen, bezw. das Uran als Phosphat fixiert. Auch der Nachweis von 0,2 $\gamma$ Co neben der 2500fachen Menge Kupfer ist möglich, wenn letzteres in Cuprojodid übergeführt wird. Ausführliche Arbeitsvorschriften siehe F. FEIGL[36].

Als sehr brauchbares Reagens auf Kobalt erweist sich nach P. RAY[37] das Diamid der Dithiooxalsäure, die Rubeanwasserstoffsäure. Als Fadenreaktion[38], nach Räuchern des am Objektträger hängenden Tropfens mit Ammoniak, unter Verwendung von Rohseide ausgeführt, lassen sich noch 0,006 $\gamma$ Co an einer Braunfärbung erkennen. Ein geeignetes Reagens wird durch Zusatz einiger Tropfen gesättigter äthylalkoholischer Lösung zu 2 ccm Isobutylalkohol erhalten. Als Tüpfelreaktion auf Papier (Schleicher und Schüll, Nr. 601) lassen sich mit verdünnter (nach F. FEIGL[39] 1%iger) äthylalkoholischer Lösung des Reagens noch 0,03 $\gamma$ Co in 0,015 ccm an der gelbbraunen Färbung erkennen, wenn man je einen Tropfen der Probe- und Reagenslösung nebeneinander auf das Papier bringt und dann mit Ammoniak räuchert. Über eine andere Ausführung der Tüpfelprobe siehe F. FEIGL[39]. Neben Kupfer oder Nickel ist die Reaktion nicht ausführbar. Große Mengen Ammonsalze setzen die Empfindlichkeit herab. Beim Arbeiten in der Capillare[40] wird die schwach ammoniakalische Probelösung bis 3 ccm Höhe aufgesaugt, dann eine gleich lange Strecke der auch bei der Fadenreaktion zu verwendenden Reagenslösung dazugebracht und die Capillare zugeschmolzen. Nach wiederholtem Zentrifugieren sammelt sich an der Grenzfläche von Wasser und Isobutylalkohol der charakteristische Niederschlag. Erfassungsgrenze: 0,002 $\gamma$ Co. Über einen sehr guten Nachweis von Kobalt in Legierungen mit Hilfe der Rubeanwasserstoffsäure berichtet M. NIESSNER[41]. Auf

---

[37] Ztschr. analyt. Chem., **79**, 94 (1929).

[38] Siehe F. EMICH, „Lehrbuch der Mikrochemie", **1926**, 58, und „Mikrochem. Praktikum", **1931**, 76 und 80, Bergmann-Verlag, München.

[39] Qualitative Analyse, l. c., S. 193, 194.

[40] Siehe F. EMICH, l. c., „Lehrb. d. Mikrochemie", S. 44, und „Mikrochem. Praktikum", S. 26.

[41] Mikrochemie, **X**, 274 (1931).

einen vom Werkstoff angefertigten Schliff wird ein mit Salpetersäure getränktes Gelatinepapier fünf Minuten lang aufgepreßt. Beim nachherigen Entwickeln in einer alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoffsäure bildet sich das braune Rubeanat[42].

Ein anderes sehr gutes Reagens hat H. Fischer[43] im Diphenyl-Thiocarbazon gefunden. Diese von ihm Dithizon benannte Verbindung färbt schon in sehr großer Verdünnung Flüssigkeiten, wie Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, grün. Beim Schütteln dieser Lösungen mit wäßrigen, annähernd neutralen Lösungen von Schwermetallen treten Farbumschläge auf. Auch in rein wäßriger Lösung ist das Dithizon gut als Reagens verwendbar. So ist der Nachweis von 0,04 $\gamma$ Co im Tropfen (0,05 ccm) nach H. Fischer[44] noch positiv, wenn man als Reagenslösung eine solche von 5 mg Dithizon in 100 ccm 2%iger Ammoniaklösung (stets frisch bereitet) verwendet. Bei Anwendung von 2%iger Natriumhydroxydlösung geben noch 0,03 $\gamma$ Co die charakteristische Violettfärbung. Diese letztere Lösung ist vorteilhaft beim Nachweis von Kobalt neben viel Zink zu verwenden. Die Rotviolettfärbung des Kobalts wird zwar von der des Zinks verdeckt, aber während die durch reines Zink allein verursachte Färbung nach einigen Minuten Stehen in Grau übergeht, bleibt sie bei Anwesenheit von 0,05 $\gamma$ Co neben 1 mg Zink bestehen. Die beschriebenen Reaktionen führt H. Fischer[44] in kleinen Reagensgläschen durch. Für den Tüpfelnachweis ist nur die ammoniakalische Reagenslösung geeignet, ebenso für den Nachweis von Kobalt neben Nickel. Die Rotviolettfärbung durch 1 $\gamma$ Co ist noch neben der 1000fachen Menge Nickel im Tropfen einer Lösung, welche außerdem noch 2% Ammoniumchlorid enthält, sichtbar.

E. Eegriwe[45] gibt eine kurze Zusammenstellung der Erfassungsgrenzen, welche mit einigen in den letzten Jahren empfohlenen Farbreagenzien, meist Nitrosoderivaten, beim Nachweis von Kobalt erreicht werden. Siehe auch dort[45] die Literatur. Ferner

[42] Siehe auch G. Kögel, Mikrochemie, **X**, 452 (1932).

[43] Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern, **4**, 2, 158 (1926), durch C., **1926**, II 620, ferner **6**, 2, 147 (1928), durch C., **1928**, I, 2849, und Ztschr. angew. Chem., **42**, 1025 (1929).

[44] Mikrochemie, **VIII**, 319 (1930).

[45] Ztschr. analyt. Chem., **82**, 150 (1930).

erweisen sich aus einer Anzahl geprüfter Monoazofarbstoffe besonders zwei für den Nachweis von Kobalt geeignet, und zwar Eriochromblauschwarz B (G) und Eriochromrot B (G).

Die 0,02%ige wäßrige, frisch bereitete Lösung des Eriochromblauschwarz ist rötlichviolett und zeigt, mit Nitrit und Essigsäure versetzt, einen Farbübergang nach Bräunlichgelb, zu dem beim Stehen ein hellorangefarbiger Ton kommt. Nach Zugabe von fünf bis zehn Tropfen Farbstofflösung zu 1 ccm der neutralen, mindestens 0,3 $\gamma$ Co enthaltenden Probelösung wird ein Tropfen 3,5%iger Nitritlösung zugesetzt und mit 0,5n-Essigsäure angesäuert. Im Verlaufe einiger Minuten geht die Braungelbfärbung in Violettorange über. Kupfer, Vanadin und Wolfram zeigen ähnliche Färbungen. Zum Nachweis neben der 500fachen Menge Nickel müssen 10 $\gamma$ Co anwesend sein. Zur Identifizierung von 0,3 $\gamma$ Co neben der 18.000fachen Menge Nickel soll sich, nach Durchführung einer von E. Donath[46] angegebenen Trennung, der zweite von E. Eegriwe[45] angegebene Farbstoff Eriochromrot B (G) eignen. Dieser gibt eine rötlichgelbe, wäßrige Lösung, welche durch Nitrit- und Essigsäurezusatz hellgelb wird. Bei Gegenwart von Kobalt tritt Orangefärbung auf, die den Nachweis von 0,1 $\gamma$ Co mit Hilfe einer Vergleichslösung gestattet. Bei Anwesenheit von Nickel kommt erst zu einem Makrotropfen der auf Kobalt zu prüfenden Lösung 1,5 bis 2 ccm einer Lösung von 5n-Natronlauge, welche 10 Vol.-Prozent Glyzerin enthält, dann wird kurz aufgekocht, gekühlt und filtriert. (Filterpapier von Schleicher und Schüll, Nr. 589.) Nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure und Abstumpfen ihres Überschusses mit festem Natriumbikarbonat erfolgt die bereits oben beschriebene Behandlung mit Nitrit und Essigsäure. Chromi- und Vanadation stört.

Nach Th. Bersin[47] gibt von allen Elementen der III. Gruppe in ammoniakalischer Lösung nur dreiwertiges Kobalt einen Niederschlag mit Thioglykolsäureanilid, der durch Ansäuern mit Salzsäure sichtbar gemacht wird. Erfassungsgrenze ist 0,5 $\gamma$ Co in 5 ccm Lösung, selbst bei Anwesenheit der 2000fachen Menge Nickel. In Gegenwart von je 10 mg Aluminium, Zink, Chrom, Eisen und Mangan läßt sich noch 1 mg Co mit Sicherheit nachweisen. Da sich der entstehende rotbraune Niederschlag mit Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln läßt, sind wohl bei Anwendung geeigneter Methoden auch hier mikrochemische Erfassungsgrenzen zu erwarten. Th. Bersin[47] gibt auch eine Darstellung des Thioglykolsäureanilids nach bekannten Angaben und verwendet als Reagenslösung eine 2%ige alkoholische Lösung, welche durch Zusatz von

[46] Ztschr. analyt. Chem., **40**, 140 (1901).
[47] Ztschr. analyt. Chem., **85**, 431 (1931).

0,2 mg (8?) Oxychinolin haltbar gemacht wird. Über die Verwendung von technischer Viskose (schwach saure Lösung mit 0,05% Zellulosegehalt) zum Nachweis von Kobalt berichtet J. TAMCHYNA[48]. Die grünbraune Färbung ist noch bei Anwesenheit von 1 $\gamma$ Co in 0,05 ccm beim Tüpfeln zu erkennen. Kupfer, Blei und Wismut stören. Nach J. V. DUBSKY und A. OKÁČ[49] gibt o,p-Dioxybenzolazo-p-nitrobenzol in alkoholischer Lösung eine blaue Adsorptionsverbindung. E. J. FISCHER[50] empfiehlt das Imidazol, welches schon mit Spuren von Kobalt eine violettblaue Färbung gibt.

### *Nickel.*

Über den spektrographischen Nachweis von Nickel in Eisen siehe G. SCHEIBE[4]. E. BAYLE und L. AMY[5] weisen noch 0,5 $\gamma$ Nickel, nach Abscheidung an der Kupferelektrode, nach. P. DUTOIT und CHR. ZBINDEN[6] finden Nickel gemeinsam mit Kobalt (siehe dort) in Organaschen; auch nach H. MUNRO-FOX und H. RAMAGE[7] ist es in vielen Organen von Würmern und Molusken nachweisbar. (Siehe unter „Kobalt".) Über die Erkennung von Nickelspuren in gehärteten Fetten berichten H. P. KAUFMANN und M. KELLER[51], C. PORLEZZA und A. DONATI[8] weisen Nickel in Tuff spektrographisch nach.

A. MARTINI[52] untersucht die Kristallfällung, welche Ammonrhodanid + o-Toluidin mit Nickel gibt. Dieses bildet mit Caesiumchlorid und Natriumselenit Kristalle, welche A. MARTINI[53] als charakteristisch für die Anwesenheit von Nickel ansieht. Auf Grund seiner Untersuchungen nimmt er an, daß Nickel ein normaler Bestandteil im biologischen Material ist. L. ROSENTHALER[54] findet bei einer Überprüfung dieser Reaktion, daß das Vorhandensein von $Cs_2[Ni(SeO_3)_2]$ durch

[48] Chemické listy, **24**, 31 (1930).

[49] Chemické listy, **25**, 1 (1931).

[50] Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern, **4**, 171 (1925), durch C., **1926**, II, 470.

[51] Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze, **37**, 49 (1930), durch C., **1930**, I, 2819.

[52] Mikrochemie, **VIII**, 146 (1930).

[53] Mikrochemie, **VII**, 235 (1929), und **VIII**, 41 (1930).

[54] Mikrochemie, **VIII**, 151 (1930).

Magnesium vorgetäuscht wird, welches bei Abwesenheit von Nickel mit dem Reagens von MARTINI[53] identifiziert werden kann. Mit Hilfe von Kristallfällungen mittels Dimethylglyoxim kann L. ROSENTHALER[55] Nickel in vielen Drogen nachweisen. Auch R. BERG[56] findet Nickel in vielen Nahrungsmitteln. Untersuchungen über Kristallfällungen des Nickels, besonders als Tripelnitrit, siehe W. F. WITHMORE und F. SCHNEIDER[10]. P. RAY und P. R. SARKAR[14] erkennen noch 0,15 $\gamma$ Ni mittels Natriumdithionat und Urotropin. A. MARTINI[15] beschreibt den Nickelnachweis mit Pyridin, bezw. Anilin + Ammonrhodanid. Nach J. M. KORENMANN[11] bilden Nickelsalze mit einem Reagens, bestehend aus zwei Teilen gesättigter, wäßriger Pikrinsäurelösung und einem Teil 10%iger Ammoniaklösung, Sechsecke, Parallelogramme und Rechtecke. Erfassungsgrenze: 0,1 $\gamma$ Ni.

Ein von W. MANCHOT[57] und H. GALL angegebener Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen, der auf der Flüchtigkeit von Nickelcarbonyl beruht, erreicht wohl bei geeigneter Ausführung eine auch für mikrochemische Zwecke hinreichende Empfindlichkeit. Über die Sorption von Nickel bei Fällung von Mangan mit Ammonpersulfat siehe K. A. JENSEN[31].

Von den organischen Stoffen können prinzipiell alle jene zum Nachweis des Nickels herangezogen werden, welche die Nickelspezifische Atomgruppe $-C(=NOH)-C(=NOH)-$ besitzen[58]. Es finden sich auch einige Literaturangaben über den Nachweis des Nickels mittels derartiger Dioxime. So gibt nach G. GUTZEIT[59] Benzildioxim mit Nickel einen roten und Oxalendiuramindioxim einen orangeroten Niederschlag. O. WALLACH[60] erreicht beim Tüpfeln von Nickelsulfatlösungen auf Filtrierpapier, das mit dem Dioxim des o-Cyklohexan-

[55] Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 241 (1930).
[56] Biochem. Ztschr., **165**, 461 (1925).
[57] Ber. Deutsch. Chem. Ges., **62**, 680 (1929).
[58] Siehe F. FEIGL, Qualitative Analyse, l. c., S. 72.
[59] Helv. chim. Acta, **12**, 841 (1929).
[60] Annal. Chem., **437**, 176 (1924).

dions imprägniert ist, eine Grenzkonzentration von 1:2,000.000. Die rötliche Färbung ist bei etwas Ammoniakzusatz noch eindeutig zu erkennen. Nach W. Biltz und W. Geilmann[61] ist dieses wasserlösliche Reagens dem Tschugaeff'schen Dimethylglyoxim überlegen.

Zahlreiche Untersuchungen sind über die Anwendung des Dimethylglyoxims als Nickelreagens neuerdings angestellt worden. Mit Hilfe seiner Elektrotüpfelmethode bestimmt H. Fritz[62] die Erfassungsgrenze zu 0,00055 γ Ni. F. Feigl[63] erreicht mittels der Dimethylglyoximreaktion auf imprägniertem Filtrierpapier eine Grenzkonzentration von 1 : 3,300.000, während als Eprouvettenreaktion nur eine solche von 1 : 700.000 gefunden wird. Als Tropfreaktion auf der Tüpfelplatte wird nach K. Heller und P. Krumholz[64] eine Erfassungsgrenze von 0,33 γ Ni erreicht. Es kommen zu einem Tropfen der Probelösung ein Tropfen gesättigter Natriumtartratlösung, zwei Tropfen gesättigter Natriumcarbonatlösung und schließlich ein Tropfen alkoholischer 1%iger Dimethylglyoximlösung.

Bei dieser Ausführung lassen sich 0,5 γ Ni neben der 1000fachen Eisenmenge nachweisen. Bei Zusatz von 3%igem Wasserstoffsuperoxyd. statt der Natriumtartratlösung, sind 1,25 γ Ni neben der 200fachen Menge Kobalt und 2,5 γ Ni neben der je 80fachen Menge Kobalt und Mangan gut erkennbar[65]. Von F. Feigl und H. J. Kapulitzas[66] wird ein empfindlicher Nachweis von Nickelspuren in Kobaltsalzen angegeben, welcher darauf beruht, daß durch Zusatz von Kaliumcyanid und Wasserstoffsuperoxyd die komplexen löslichen Cyanverbindungen gebildet und dann durch Zugabe von Formalin nur das überschüssige Cyankali und die komplexe Nickelverbindung zerstört werden. Es bildet sich nun mit Dimethylglyoxim das bekannte rote Nickelsalz, während Kaliumkobalticyanid nicht reagiert. Zum Nachweis von Nickelspuren in Lösun-

[61] Siehe O. Wallach, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, **1927**, 238, durch C., 1928, II, 2178.

[62] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 422 (1929).

[63] Mikrochemie, **VIII**, 244 (1930).

[64] Mikrochemie, **VII**, 218 (1929).

[65] Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., S. 195—199.

[66] Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 128, und Ztschr. analyt. Chem., **82**, 417 (1930), ferner F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., S. 338.

gen, die gleichzeitig Kobalt- und Eisensalze enthalten, hat sich folgendes Verfahren bewährt:

Ein bis zwei Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden in ein Spitzröhrchen nach EMICH gebracht, erwärmt und mit gesättigter Cyankalilösung versetzt, bis der zuerst entstehende Niederschlag wieder in Lösung geht. Dann wird eine Messerspitze festes Dimethylglyoxim und einige Tropfen Formaldehydlösung (40%) zugefügt, mit einem Glasstäbchen umgerührt und das Ganze zentrifugiert. Bei Anwesenheit von Nickel ist das Zentrifugat rot gefärbt. Über die Ausführung als Eprouvetten- oder Tüpfelreaktion siehe die Originalarbeiten[65, 66].

In ammoniakalischer tatrathaltiger Lösung ist der empfindliche Nachweis von Nickel neben Kobalt und Eisen (3) durch bloßen Zusatz von Dimethylglyoxim nicht einwandfrei. Während Kobalt- und Ferrisalze allein keinen Niederschlag geben, entsteht bei Anwesenheit von Nickel ein rotbrauner Niederschlag[67]. Ein Verfahren zum Nachweis von Nickel neben Kobalt von A. E. ROLLET[68] beruht auf der von F. FEIGL[69] erkannten Tatsache, daß bei Gegenwart von Oxydationsmitteln Verbindungen des vierwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim entstehen. ROLLET setzt zur Lösung der Cyanide Dimethylglyoxim, Ammoniak und Bromwasser zu, wonach sich eine Rotfärbung auch bei Gegenwart des honiggelben Cobalticyanidkomplexes erkennen läßt. Nach F. FEIGL[65] lassen sich noch 0,12 $\gamma$ Ni auf der Tüpfelplatte an einer Orangefärbung erkennen. Dieser Nachweis gelingt auch bei Anwesenheit großer Nitratmengen[69]. Über eine elektrographische Methode des Nickelnachweises in Legierungen auf schwach polierten Flächen mit Hilfe von Filtrierpapier, das mit Dimethylglyoxim getränkt ist, berichtet R. JIRKOVSKY[21]. M. NIESSNER[41] benützt bei seiner Methode zur Erkennung des Nickels auf Metallschliffen ebenfalls Dimethylglyoxim. Siehe S. 380.)

Die bereits erwähnte Rubeanwasserstoffsäure[37] (siehe S. 380) gestattet, als Fadenreaktion[38] ausgeführt, den Nachweis von 0,0006 $\gamma$ Ni. Derartig geringe Mengen geben eine violette, stärkere Lösungen eine blaue Färbung. Diese ist auf Filtrierpapier bei Anwesenheit von 0,006 $\gamma$ Ni in 0,015 ccm

[67] J. G. WEELDENBURG, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, **43**, 465 (1924); C., **1924**, II, 513. Siehe auch F. FEIGL, Qualitative Analyse, l. c., S. 47 und 48.

[68] Compt. rend., **183**, 212 (1926), durch C., **1926**, II, 1671.

[69] F. FEIGL. B., **57**, 758 (1924).

noch erkennbar. Wenn die Probelösung 1% Co und 0,0021% Ni (also 0,32 γ Ni in 0,05 ccm) enthält, so ist neben der gelbbraunen Fällungszone des Kobalts der blaue Saum des Nickelrubeanats noch gut zu erkennen. Grenzverhältnis: Ni : Co = 1 : 480. Das Grenzverhältnis Ni : Fe beträgt 1 : 4800, da sich Nickel noch in einer 1% Eisen und 0,00021% Nickel enthaltenden Lösung nachweisen läßt. Die Capillarreaktion[70] (siehe S. 380) läßt noch 0,006 γ Ni erkennen. Anwesenheit von Kupfer macht diese Reaktion unausführbar. Über eine Herstellung der Rubeanwasserstoffsäure siehe R. Wollner[70]. Über die Herstellung der Reagenslösungen siehe unter „Kobalt".

An Hand der Reaktion von Nickel mit Rubeanwasserstoffsäure zeigt F. Feigl[63], daß durch Verwendung von mit dem Reagens imprägniertem Filtrierpapier die Empfindlichkeit eines Nachweises erhöht werden kann, da beim Aufbringen des Probetropfens eine Anreicherung des gelösten Stoffes an bestimmten Stellen des Papiers bewirkt wird. Er erkennt 0,005 γ Ni im Makrotropfen, erreicht also eine Grenzkonzentration von 1 : 10,000.000, während P. Ray[37] bei Vereinigung von Mikrotröpfchen auf dem Papier eine Erfassungsgrenze von 0,006 γ Ni, demnach eine Grenzkonzentration von nur 1 : 2,500.000 erzielt. Über die Erkennung des Nickels in Metallschliffen mittels Rubeanwasserstoffsäure berichtet M. Niessner[41]. (Siehe S. 380.)

Nach A. Ciusa[71] geben 0·0006%ige Nickelacetatlösungen noch eine schwache Violettfärbung mit einer alkoholischen Lösung von Juglon (o-Oxy-α-naphthochinon). Über eine blaue Adsorptionsverbindung des Nickels mit o,p-Dioxybenzolazo-p-nitrobenzol siehe J. V. Dubsky und A. Okáč[49]. Nach G. Gutzeit[59] geben saure Nickellösungen mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-Sulfosäure einen blauen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak in Rot übergeht. Schließlich wird auch das Ammoniumthiocarbamid[72], welches mit Nickelsalzen einen karminroten Niederschlag gibt, als Reagens empfohlen. Empfindlichkeitsangaben fehlen.

[70] Ztschr. prakt. Chem., **29**, 129 (1884), siehe auch F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., S. 155.

[71] Annali. Chim. Appl., **16**, 127 (1926), durch C., **1926**, II, 571

[72] Chemist. Analyst., **18**, 22 (1929), durch C., **1929**, I, 2560.

*Mangan.*

Der spektrographische Nachweis von Mangan ist sehr empfindlich. E. Bayle und L. Amy[5] können nach ihrer Methode (siehe S. 375) noch 0,0001 $\gamma$ Mn nachweisen. Über die Benützung des Kleinspektrographen zur Feststellung von Mangan in Eisen siehe G. Scheibe. P. W. Selwood[73] berichtet über die Ermittlung des Mangans als Verunreinigung in seltenen Erden, G. O. Wild[74] über dessen Nachweis im blauen Steinsalz. A. Donati[7] findet Mangan in eruptiven Produkten ebenfalls auf spektralanalytischem Wege, und nach den Untersuchungen von Ch. Zbinden[75] ist Mangan ein ständiger Bestandteil der Milch. Über den Mangannachweis in den Aschen von menschlichen Lebern berichten H. Thurnwald und F. Haurowitz[76], über einen solchen in Organen von Würmern und Mollusken H. Murno-Fox und H. Ramage[7].

Untersuchungen über Kristallfällungen von Mangan, besonders als Oxalat, nehmen W. F. Withmore und F. Schneider[10] vor. Über den Nachweis von 0,02 $\gamma$ Mn mittels Natriumdithionat und Urotropin siehe P. Ray und P. B. Sarkar[14].

N. A. und J. Tananaeff[77] tüpfeln Mangan mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung, wobei Schwarzfärbung eintritt. Chrom, Nickel, Kobalt und Blei reagieren in ammoniakalischer Lösung nicht; die Tüpfelprobe ist aber stets durch einen Leerversuch zu kontrollieren, da die Silberamminsalzlösung durch Filtrierpapier reduziert wird. Der Nachweis von 0,7 $\gamma$ Mn in 0,025 ccm gelingt noch, wenn man auf die mit der Probe befeuchtete Stelle die Silbernitratlösung langsam aus einer Capillare ausfließen läßt. Größere Mengen von Kobalt und Nickel dürfen nicht zugegen sein, auch andere Begleitstoffe setzen die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich herab. Nach F. Feigl[78] stellt man die Reagenslösung aus einer gesättigten Silbernitratlösung her,

[73] Ind. engin. Chem. Analytical Edition, **2**, 92 (1930), durch C., **1930**, I, 3466.
[74] Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A, **1931**, 254, durch C., **1931**, II, 1269.
[75] Lait, **11**, 113 (1931), durch C., **1931**, I, 2407.
[76] Ztschr. physiol. Chem., **181**, 176 (1929).
[77] Ztschr. anorgan. Chem., **170**, 119 (1928).
[78] F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., S. 214.

welche bis zur Auflösung des sich bildenden Niederschlages mit konzentriertem Ammoniak und dann weiter mit dem gleichen Volumen Ammoniak versetzt wird. Wenn auf Tüpfelpapier zunächst ein Tropfen der Reagenslösung und dann ein Tropfen der Manganlösung gebracht wird, sollen sich nach H. J. KAPULITZAS[78] noch 0,05 $\gamma$ Mn in 0,05 ccm nachweisen lassen. Es kann dann auch eine 1,5%ige Silbernitratlösung Verwendung finden. Der Nachweis ist außer den bereits genannten Ionen auch bei Anwesenheit von Aluminium, Eisen (3), Zink, Wismut und Quecksilber (2) anwendbar und wird besonders für die Untersuchung von Legierungen empfohlen[78].

Bei Abwesenheit von silberfällenden Anionen läßt sich die Oxydation von Mangan zu Permanganat durch Ammonpersulfat in Gegenwart von Silberionen nach F. FEIGL[79] zum mikrochemischen Nachweis verwenden. Wenn man in einem Mikroporzellantiegel je einen Tropfen von der Probelösung, von konzentrierter Schwefelsäure und von 0,1%iger Silbernitratlösung gibt und dann nach Eintragen einer Messerspitze festen Ammonpersulfats schwach erwärmt, so sind noch 0,1 $\gamma$ Mn an der Violettfärbung erkenntlich. Nach G. LODE[80] kann man mittels Kaliumferrocyanid noch 0,1 $\gamma$ Mn in 100 ccm Wasser nachweisen. Diese hohe Empfindlichkeit der Reaktion, welche von F. CRONER[81] vorgeschlagen wurde, wird durch Anwendung des Tyndalleffekts erreicht. G. LODE[80] gibt auch an, wie man die durch Ammoniaküberschuß hervorgerufene Verhinderung der Fällung aufheben kann und beseitigt Störungen durch Eisen dadurch, daß er Zitronensäure (statt Weinsäure) zusetzt.

Über den Mangannachweis mittels Benzidin[82] haben F. FEIGL und S. PICKHOLZ[83] ausführliche Versuche angestellt. Für gewöhnlich wird die Manganprobe auf Filtrierpapier auf folgende Art durchgeführt: Zum Probetropfen kommt ein Tropfen 0,05 n-Kalilauge und ein Tropfen Reagenslösung, welche durch Auflösen von

[79] Quantitative Analyse, l. c., S. 210.

[80] Arch. f. Hygiene, **97**, 227 (1926), durch C., **1927**, I, 1879.

[81] Gesundheitsingenieur, **1905**, Nr. 12, durch Ztschr. analyt. Chem., **48**, 128 (1909).

[82] F. FEIGL und A. STERN, Ztschr. analyt. Chem., **60**, 24 (1921).

[83] Qualitative Analyse, l. c., S. 211—213.

0,05 g Benzidinbase oder -chlorhydrat in 10 ccm Eisessig, Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm und Filtrieren erhalten wird. Außer Mangan rufen eine große Anzahl anderer Stoffe Blaufärbung mit Benzidin hervor, z. B. Chromate, Ferricyanide, Kobalt-, Kupfer-, Thallium-, Silber- und Cersalze. Kobalt und Kupfer kann nun durch Überführung in die komplexen Cyanide im Spitzröhrchen mittels Kaliumcyanidzusatz und Erwärmen nach Zugabe von einigen Tropfen konz. HCl unschädlich gemacht werden. Auf diese Weise kann man noch 1,6 $\gamma$ Mn neben der 500fachen Menge Kupfer und 0,5 $\gamma$ Mn neben der 1200fachen Menge Kobalt nachweisen, wobei zu beachten ist, daß die cyankalische Lösung des Kobalts mit Benzidin allmählich eine rotviolette Färbung gibt. Silber und Thallium werden als Chloride, Cer als Fluorid vor dem Nachweis des Mangans gefällt und abzentrifugiert. Welchen Einfluß indifferente Metallhydroxyde auf die Empfindlichkeit des Mangannachweises haben, zeigt F. Feigl[83] am Beispiel des Ferrihydroxyds. Es lassen sich nur 2,5 $\gamma$ Mn (statt 0,15 $\gamma$ in reinen Mangansalzen) neben der 100fachen Menge Eisen tüpfeln. Wenn man aber die Fällung des Eisenhydroxyds durch Zusatz von Seignettesalz verhindert, so wird eine Erfassungsgrenze von 1 $\gamma$ Mn neben der 1000fachen Menge Eisen erreicht. Über eine Anwendung des Benzidinnachweises[82] in Gesteinen und Mineralien berichtet H. Leitmeier[84].

Nach R. Schmidt[85] ist die Erfassungsgrenze beim Mangannachweis mittels Dimethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat 4 $\gamma$ Mn in 100 ccm Wasser. Zusatz von Zitronensäure beseitigt die Störung der Reaktion durch Eisen. G. Gutzeit[59] erhält beim Tüpfeln mit Tetralin eine Rosafärbung, mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan eine Blaufärbung. Letztere Reaktion gelingt nur, wenn Mangandioxyd vorliegt. D. H. Wester[86] verwendet sie zum Nachweis von Mangan in Pflanzenaschen. Über ein Reagens, das Formaldoxim, welches gut für den Mangannachweis in Mineralwässern verwendbar ist, berichtet G. Denigés[87]. Es wird durch Erhitzen einer Mischung von 3 g

[84] Mineral.- petrogr. Mitt., Abt. B, der Ztschr. Kristallogr., **41**, 87 (1931).
[85] Chem.-Ztg., **51**, 1015 (1927).
[86] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **39**, 414 (1920).
[87] Compt. rend. Acad. Sciences, **194**, 895 (1932), durch C., **1932**, I, 2870.

Trioxymethylen, 7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15 g Wasser bis zur klaren Lösung hergestellt. Durch einen Tropfen dieser Lösung lassen sich in 10 ccm Flüssigkeit, welche mit zwei Tropfen n-Natronlauge versetzt ist, 0,5 γ Mn an einer beim Kochen beständigen Orangefärbung erkennen. Färbungen geben ferner noch 2 γ Co (schwach bräunlich) und je 1 γ Ni (grünlich), Cu (violett) und Eisen (3) (rötlichviolett, entwickelt sich sehr langsam).

Nach F. Feigl und E. Fraenkel[87a] läßt sich Mangan durch Verwendung einer Katalysenreaktion nachweisen. Die Umsetzung zwischen Mangauhydroxyd und Kaliumhypobromit, welche bei Anwesenheit von Kupfersalzen zur Bildung von Kaliumpermanganat führt, ist der Crum'schen Reaktion vorzuziehen, da weder Chloride noch farbige Metallionen — welch letztere als Oxydhydrate abgeschieden werden — die Bildung, bezw. Erkennung des Kaliumpermanganats beeinträchtigen.

Ausführung: Zu 2 ccm 1%iger $CuSO_4$-Lösung wird ein Tropfen der Probelösung und 8 bis 10 ccm n/10 NaOBr-Lösung gegeben. Nach kurzem Kochen färbt sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit bei Anwesenheit von Mangan rotviolett. Erfassungsgrenze: 2,5 γ, Grenzkonzentration: 1 : 25.000. In weit größerer Verdünnung (1 : 2,000.000) ist Mangan durch folgendes Verfahren zu erkennen: Zu 10 ccm der angesäuerten Probelösung kommt ein Tropfen gesättigter Kupfersulfatlösung und etwa 0,5 g eines Gemisches von 0,2 g $KBrO_3$ + 0,3 g KBr; dann wird Kalilauge im Überschuß zugefügt und gekocht. Erfassungsgrenze: 3 γ Mn. Grenzverhältnisse bei dieser Ausführung: Mn : Ni oder Mn : Co oder Mn : Pb = = 1 : 50.000, Mn : Fe = 1 : 500.000 und Mn : Cu = 1 : 1,000.000. Neben Chrom ist dieser Mikronachweis nicht ausführbar. Bei Anwesenheit von Nickel soll eine die Menge dieses Elements übersteigende Kupfermenge zugegeben werden; ebenso bei Anwesenheit von Kobalt.

### *Zink.*

E. Bayle und L. Amy[5] weisen 0,01 γ Zn nach Abscheidung an der Kupferelektrode (siehe S. 375) spektrographisch nach. Ch. Zbinden[75] ermittelt Zink als ständigen Bestandteil der Milch, P. Dutoit und Ch. Zbinden[6] finden es in Genitalorganen und in der Schilddrüse; im Herzen fehlt es. Über den spektrographischen Nachweis von Zink in den Aschen von menschlichen Lebern berichten H. Thurnwald und F. Haurowitz[76].

Nach A. Martini[12] bilden sich mit Urotropinsulfat und

[87a] B., **65**, 541 (1932).

Ammonrhodanid Kristallskelette von charakteristischer Form. Statt Urotropinsulfat verwendet er[15] auch Anilin. Einen kristalloskopischen Nachweis von 0,15 γ Zink mittels Ammonrhodanid und Hydrazin beschreiben P. Ray und P. B. Sarkar[14]. Über Untersuchungen von Kristallfällungen des Zinks, besonders mit Quecksilberrhodanid siehe W. F. Withmore und F. Schneider[10]. A. Kutzelnigg[88] verwendet ebenfalls Merkurirhodanid (3,5 g $HgCl_2$ + 3 g $NH_4CNS$). Nach J. N. Korenmann[16] geben Zinksalze mit salzsaurem Chinolin und Kaliumbromid charakteristische Kristalle. Erfassungsgrenze: 0,6 γ Zn. Er[17] bespricht ferner das von A. Martini und S. Schamis[89] vorgeschlagene Reagens, nämlich salpetersaures Chinolin + Ammonrhodanid, und findet diese Reaktion nicht sehr empfindlich. Lösungen von Zinkchlorid geben nach A. Martini[90] mit je einem Tropfen gesättigter Caesiumchlorid-, 10%iger Goldchloridlösung und verdünnter Salzsäure behandelt, blutrote Prismen.

A. Benedetti-Pichler[91] stellt gründliche kritische Untersuchungen über die zum mikrochemischen Nachweis vorgeschlagenen Kristallfällungen und über die Rinman-Grünprobe an. Zur Ausführung dieser Probe ist die Dosierung des Kobaltsalzes wichtig, so daß auf Vorschlag von F. Emich versucht wurde, Zink erst mit Kaliumcobalticyanid, dessen Herstellung beschrieben wird, zu fällen und es dann als Zinkcobalticyanid der Rinman-Grünprobe zu unterwerfen. Es zeigte sich, daß noch 0,08 γ Zn in 1 ccm als Cobalticyanid zu erkennen sind, doch ist die Kristallfällung gar nicht spezifisch. (Einzelheiten in der Originalarbeit.) Deshalb wird nach Entfernen des Überschusses von Kaliumcobalticyanid am Objektträger, die bei Abwesenheit von Titan, Antimon und Zinn spezifische Rinman-Grünprobe am besten im Kohlensäurestrom ausgeführt, wobei darauf zu achten ist, daß nur bis zum Beginn der Schwarzfärbung erhitzt werden soll. Erfassungsgrenze: 0,08 γ Zn. Freilich wird die Grünfärbung schon durch verhältnismäßig geringe Beimengungen anderer Schwermetalle verdeckt, so

[88] Mikrochemie, **IX**, 364 (1931).

[89] Referiert in „Fortschritte der Mikrochemie"[3], l. c., S. 225.

[90] Mikrochemie, **VII**, 231 (1929).

[91] Ztschr. analyt. Chem., **70**, 257 (1927).

daß A. Benedetti-Pichler[91] einige Verfahren zur mikrochemischen Trennung des Zinks von den übrigen Ionen der III. Gruppe ausarbeitet. Zum Beispiel gelingt nach elektrolytischer Abscheidung des Zinks aus alkalischer Lösung bei 10 Volt, nach dem nur wenig abgeänderten Verfahren von W. Neumann[92], die Rinman-Grünprobe mit 10 $\gamma$ Zn neben der je zehnfachen Menge Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen, Aluminium und Chrom. Zwecks Einzelheiten muß auf die Originalarbeit[91] verwiesen werden.

R. Nagaseko[93] untersucht die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion von Zink mit Kaliumferrocyanid und kann 10 $\gamma$ Zn nach Zentrifugieren des weißen Niederschlages nachweisen. Über die Sorption von Zink bei Fällung des Mangans mit Ammonpersulfat siehe K. A. Jensen[31]. R. Montequi[94] nimmt zum Zinknachweis einen Tropfen einer 0,5%igen Lösung von kristallisiertem Kupfersulfat, welche mit vier bis fünf Tropfen konzentrierter Schwefelsäure angesäuert ist, und drei bis vier Tropfen einer Lösung, welche eine gut verriebene Salzmischung von 8 g Mercurichlorid und 9 g Ammonrhodanid in 100 ccm gelöst enthält. Erfassungsgrenze: 10 $\gamma$ Zn in 2 bis 3 ccm. Die violetten schmalen Tafeln oder Nadelaggregate sind sehr charakteristisch. Starke Säuren, viel Ammonrhodanid oder Alkalichloride, endlich größere Mengen Kadmium-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Ferrisalze stören. Über eine Anwendung dieser Reaktion zum Zinknachweis in verbrauchter, mit Eisen verunreinigter Elektrolytlösung siehe W. H. Hammond[95]. Nach K. Heller und P. Krumholz[64] lassen sich 5 $\gamma$ Zn auf der Tüpfelplatte mit dem Reagens von R. Montequi[94] nachweisen.

Über eine Tüpfelreaktion des Zinks mit Antipyrin-Rhodanidreagens siehe G. Gutzeit[59]. Der Nachweis von 10 $\gamma$ Zink mit Natriumbromid und Pyridin gelingt nach R. Ripan[96]. Säuren, welche mit dem Reagens Niederschläge geben, wie z. B. Rhodanwasserstoffsäure, stören, Kobalt, Nickel und Man-

[92] Ztschr. Elektrochem., **13**, 751 (1907).
[93] Memoirs Coll. Science Kyoto, Serie A **11**, 95 (1928), durch C., **1928**, II, 215.
[94] Anales Soc. Espagnola Fisika Quim., **25**, 52, durch C., **1927**, I, 2453.
[95] Chemist Analyst, **17**, 14 (1928), durch C., **1928**, I, 1982.
[96] Bull. Soc. Stiinte Cluj, **4**, 80 (1928), durch C., **1928**, II, 1239.

gan nicht. J. Scmmidt und W. Hinderer[97] untersuchen das 2,7-Diaminofluoren auf seine Eignung als Reagens. Alkoholhaltige Lösungen der Chloride von Magnesium, Mangan, Kobalt und Chrom und der Nitrate von Kobalt und Nickel geben keinen Niederschlag mit dem Reagens, wohl aber die Chloride von Kupfer, Cadmium und Zink. Sulfate verhindern die Reaktion. Auch in reinen Zink- oder Cadmiumacetatlösungen ist sie nicht ausführbar; in diesem Falle ist ein Zusatz von Kochsalz nötig. Empfindlichkeitsangaben fehlen.

H. Fischer[44] benützt die Purpurrotfärbung, welche neutrale, alkalische und essigsaure Zinksalzlösungen beim Schütteln mit Lösungen von 1 bis 2 mg Dithizon (siehe S. 381) in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff geben. Es lassen sich noch im Reagensglas 0,06 $\gamma$ Zn in 0·05 ccm, in Gegenwart von 2% Ammoniak mit einem Tropfen der grünen Probelösung nachweisen. Diese Empfindlichkeit wird von der Gegenwart von Ammonsalzen und Tartraten nicht wesentlich beeinflußt. Bei Anwesenheit von 10% Essigsäure und 5% Ammonacetat sind noch 0,05 $\gamma$ Zn nachweisbar. Silber, Quecksilber und Kupfer stören, auch Kobalt oder Cadmium darf nicht viel zugegen sein. Neben der 1600fachen Menge Nickel sind 0,2 $\gamma$ Zn, neben der 2200fachen Aluminiummenge 0,05 $\gamma$ Zn nachweisbar. Bei Ausführung der Reaktion auf Papier ist die Erfassungsgrenze 0,4 $\gamma$ Zn, auf der Tüpfelplatte lassen sich noch 0,05 $\gamma$ Zn erkennen, wobei vorteilhaft eine Lösung von 10 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff verwendet wird[98]. H. J. Brenneis[99] verbessert die von H. Fischer[44] in neutralen Zinksulfatlösungen zu 0,025 $\gamma$ Zn in 0,05 ccm gefundene Erfassungsgrenze. Er kann noch 0,001 $\gamma$ Zn nachweisen und verwendet diese Reaktion nach Abscheidung des Zinks auf dem elektrolytischen Objektträger, der auf Anregung F. Emich's gebaut wurde.

E. Eegriwe[100] modifiziert eine von W. H. Cone und L. C. Cady[101] gefundene Reaktion des Zinks mit Kaliumferri-

[97] B., **64**, 1793 (1931).
[98] Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse, l. c., 217.
[99] Mikrochemie, **IX**, 392 (1931).
[100] Ztschr. analyt. Chem., **74**, 226 (1928).
[101] Journ. Amer. chem. Soc., **49**, 2214 (1927).

cyanid und Diphenylamin derart, daß er statt des Diphenylamins, dessen Verwendung die Entfernung von Aluminium nötig macht, Monoazofarbstoffe, welche es als Komponente enthalten, benützt. Als brauchbar erwiesen sich Metanilgelb oder Orange IV. Zum Nachweis nimmt E. Eegriwe[100] wäßrige 0,005 bis 0,01%ige Lösungen. Zu je einem Makrotropfen dieser Lösungen kommen drei Tropfen einer 2%igen Kaliumferricyanidlösung und etwas Schwefel- oder Salzsäure bis zum Auftreten der Rotfärbung. Bei Zugabe der schwach sauren Probelösung entfärbt sich diese Flüssigkeit, wenn 0,05 γ Zn anwesend sind, in fünf Minuten. Das spätere Auftreten einer Grünfärbung ist nicht wesentlich für den Nachweis. Bei Anwesenheit von 20 γ Zn neben 800 γ Al, 300 γ Cr und 670 γ Na tritt Entfärbung nach sechs bis sieben Minuten ein.

Bei Verwendung von Diaethylanilin zum Nachweis des Zinks im Gange der III. Gruppe erreicht E. Eegriwe[100] eine große Empfindlichkeit. In einer natronalkalischen Lösung, welche Zinkate, Aluminate und Chromate enthält, muß das Chromat erst durch Kochen mit etwas Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung zerstört werden. Die Reagenslösung ist stets frisch zu bereiten, und zwar aus 0,75 ccm (15 Tropfen) einer 2%igen Kaliumferricyanidlösung, zu welcher 0,3 ccm (zehn Tropfen) einer Vorratslösung von monoaethylanilinfreiem Diaethylanilin (0,25 ccm in 200 ccm Schwefelsäure 1 : 1) kommen. Sie ist dunkel- bis rötlichgelb gefärbt und bleibt fünf Minuten klar. Durch Zusatz eines Tropfens der schwach sauren Probelösung tritt bei Zinkmengen über 10 γ Rotgelb- bis Braunrotfärbung und Fällung ein, bei Mengen bis zu 0,1 γ Zn deutliche Trübung. Auch bei Anwesenheit der 8000fachen Menge Aluminium, der 3000fachen Menge Chrom und der 6700fachen Menge Natrium bleibt nach E. Eegriwe[100] die Erfassungsgrenze von 0,1 γ Zn bestehen. Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer stören, Eisenspuren aber nicht. Über eine andere, etwa zwanzigmal weniger empfindliche Ausführung des Nachweises, wobei statt der Schwefelsäure Phosphorsäure zur Bereitung des Reagens Verwendung findet, siehe die Originalarbeit.

# Bücherschau.

**Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.** Von Wilh. Schlenk und Ernst Bergmann. I. Band, 805 Seiten. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. Preis geheftet RM 36·—.

Das Werk erscheint in zwei Bänden, von denen der vorliegende erste Band das Gesamtgebiet der aliphatischen und einen Teil der alicyclischen Chemie mit einem ausführlichen Sachregister umfaßt, während der voraussichtlich noch in diesem Jahre zur Ausgabe gelangende zweite Band hauptsächlich die Chemie des Benzols und der heterocyclischen Verbindungen bringen soll. Das umfangreiche Werk will damit, wie die Autoren im Vorwort bemerken, eine empfindliche Lücke in unserem Schrifttum ausfüllen. Wir verfügen zwar einerseits über eine Anzahl guter Lehrbücher zur Einführung in die organische Chemie, anderseits über umfangreiche Handbücher, es fehlte jedoch bisher ein ausführliches Werk mit Lehrbuchcharakter, das dem vorgeschrittenen Studierenden, aber auch dem ausgebildeten Chemiker „ein Führer zu einer höheren Stufe des Verständnisses und Wissens sein sollte". Diesen Zweck haben die Verfasser in hervorragender Weise erreicht. Bei den raschen Fortschritten der organischen Chemie auf allen ihren Teilgebieten, bei der Spezialisierung, die sich überall geltend macht und zu der der Studierende schon bei seiner Doktorarbeit gedrängt wird, ist es um so bedeutungsvoller, wenn uns nun ein Lehrbuch zur Verfügung steht, welches alle theoretischen Fragen der organischen Chemie mit großer Klarheit und Gründlichkeit behandelt. Durch weitgehende Beschränkung der Stoffbeschreibung war es den Autoren möglich, ihr Augenmerk mehr auf die Verknüpfung wesensverwandter Vorgänge zu richten. Der große Stoff ist nicht etwa nur ganz unpersönlich referierend dargestellt, es kommt vielmehr fast überall auch die persönliche Note und Stellungnahme der Verfasser zu den einzelnen Problemen zum Ausdruck. Um möglichst vielseitiges Interesse zu erwecken, werden allenthalben physikalische, physikalisch-chemische und biochemische Fragen berührt, und auch die organisch-chemische Technologie ist bei den wichtigsten Verbindungen in kurzen Zügen berücksichtigt. Die vielen theoretischen Fragen sind erfreulicherweise nicht in einem gesonderten Kapitel zusammengefaßt, sondern in die Systematik derart verflochten, daß kein Abschnitt für den Leser ermüdend wirkt.

Um dies darzutun, soll ganz kurz auf die Anordnung des Stoffes eingegangen werden. Nach Erörterung des Isomeriebegriffes werden zunächst die Paraffine und in kurzen Zügen auch ihre Technologie und die Kohleverflüssigung und im Anschluß daran gleich die Cycloparaffine besprochen. Daran reiht sich

ein Kapitel über die Natur der Kohlenstoffbindungen. Die Frage der räumlichen Lagerung der vier Liganden des Kohlenstoffs, die freie Drehbarkeit usw. ist durch eine Reihe von Abbildungen verständlich gemacht, wie überhaupt auch an anderen Stellen Modellzeichnungen viel zur Anschaulichkeit beitragen. Bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird neben der Theorie der mehrfachen Bindung auch THIELE's Theorie der Partialvalenzen behandelt. Daran schließen sich gleich die ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe; hier werden auch die Carotinoide behandelt, während die Terpene dem zweiten Bande vorbehalten sind.

Im allgemeinen ist die Anordnung des Stoffes in der üblichen Weise getroffen, jedoch stets unter Einschaltung von theoretischen Erörterungen. So wird z. B. im umfangreichen Kapitel über Aldehyde und Ketone die Stereochemie des Stickstoffs, der Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen gebracht und bei den polymeren Aldehyden (Polyoxymethylenen) auch auf die Zusammenhänge mit der Struktur wichtiger hochmolekularer Naturprodukte (Cellulose, Kautschuk u. a.) aufmerksam gemacht. Im Abschnitt über die Carbonsäuren findet die Frage der Existenz von Pseudo- und echten Carbonsäuren sowie die Kinetik der Esterbildung Berücksichtigung. Der Besprechung der Wachse und der Fette folgt nach Erörterung der Technologie der Fette auch ein kurzes Kapitel über den physiologischen Fettsäureabbau im Organismus. Bei den halogenierten Fettsäuren werden wieder stereochemische Probleme berührt. Im Kapitel über die Oxysäuren ergibt sich bei Behandlung der Milchsäure Gelegenheit, die neuen Anschauungen über die Glykolyse im Muskel zu berühren. Sehr eingehend werden dann die sterischen Reihen und die WALDEN'sche Umkehrung besprochen und durch übersichtliche Formelbilder, wodurch sich das Werk überhaupt besonders auszeichnet, verständlich gemacht. Es ist begreiflich, daß dem Acetessigester und dem Tautomerieproblem in diesem ausführlichen Lehrbuch ein großer Raum eingeräumt ist. An die Besprechung der wieder durch sehr übersichtliche Formelbilder erläuterten Hydrophthalsäuren sind die Gallensäuren angeschlossen. Besonders erwähnenswert sind ferner die Kapitel über die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure — hier findet die DIELS'sche Diensynthese Erwähnung — und der Weinsäuren, ferner über die Alkylverbindungen der Metalloide und Metalle (aliphatische „Organoverbindungen").

In dem schönen Abschnitt über die Kohlehydrate ist besonders das Kapitel über die Polysaccharide und die sich daran anknüpfende Erörterung über den Molekülbau dieser Verbindungen beachtenswert. Daran reiht sich ein kurzer Abschnitt über den Kohlehydratstoffwechsel und über das Lignin. Hierauf werden die Eiweißkörper behandelt und dabei auch ihr enzymatischer Abbau sowie ihr Verhalten im pflanzlichen und tierischen Organismus kurz berührt. Den Abschluß des Bandes bildet die Darstellung über den Bau einiger hochmolekularer Naturprodukte (Kautschuk, Eiweißstoffe) im Lichte der röntgeninterferometrischen Analyse. Anschließend ist ein Kapitel den Enzymen und der Kinetik in der Enzymchemie gewidmet.

Bei der ausführlichen Behandlung des Stoffes wäre es nach Ansicht des Referenten wohl sehr zu begrüßen, wenn sich die Verfasser bei einer Neuauflage

entschließen könnten, im Anschluß an die einzelnen Abschnitte eine Literaturzusammenstellung der neueren Arbeiten zu geben.

Jedem, der sich in die Probleme der organischen Chemie vertiefen will, ist dieses ausführliche und dabei doch nicht teure Werk aufs wärmste zu empfehlen. Die organischen Chemiker sind den Autoren für ihre große Mühe zu Dank verpflichtet. H. Lieb.

**Praktische Auswertungshilfsmittel für Feinstrukturuntersuchungen. Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 6.** Von M. Frhr. v. Schwarz und O. Summa. Mit 2 Abbildungen, IV und 42 Seiten. Verlag von Fritz und Joseph Voglrieder, München und Leipzig 1932. Preis RM 3·—.

Bisher fehlte ein Tabellenwerk, das mit einem Minimum an Rechenarbeit die rasche Auswertung von Röntgenogrammen gestattet, und jeder, der mit der Auswertung von Röntgenaufnahmen beschäftigt war, mußte sich das notwendige Zahlenmaterial selbst berechnen und brauchbar zusammenstellen. Diese Lücke füllt das vorliegende Heft sehr gut aus und erleichtert durch seine geschickte Einteilung die Rechenarbeit sehr wesentlich. Auch der Mikrochemiker wird es bei Röntgenaufnahmen gerne benützen und für die dadurch bedingte Zeitersparnis sehr dankbar sein. Diesem handlichen Tabellenwerkchen ist weiteste Verbreitung zu wünschen. M. C. Neuburger.

**Methoden der Kristallstrukturbestimmung mit Röntgenstrahlen.** Leitfaden für Studierende der Physik, Chemie, Mineralogie, Metallkunde sowie der Ingenieur- und allgemeinen Naturwissenschaften. I. Band: Die Lauemethode. Von E. Schiebold. Mit 63 Textfiguren und 2 Tafeln. XII und 173 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. RM 12·—.

Der vorliegende erste Band wird von den interessierten Fachkreisen freudigst begrüßt werden, da dieses Werk eine seit langem vorhandene Lücke in der Fachliteratur trefflich ausfüllt. Obwohl eine größere Anzahl sehr guter Werke über Röntgenographie erschienen ist, existierte bisher kein Buch, das eine eingehende und dabei leichtfaßliche Darstellung der Methodik geboten hätte. Bei der ausgezeichneten Darstellung des Stoffes kamen dem Verfasser seine langjährigen praktischen Erfahrungen zustatten, sowie der wichtige Umstand, daß der Verfasser Methoden teils selbst entwickelt, teils für den praktischen Gebrauch umgestaltet und vereinfacht hat. Das Erscheinen der weiteren angekündigten Bände über die Drehkristallmethode und die Pulvermethode wird mit Spannung erwartet werden. Es wird dann ein bisher unerreichtes Standardwerk über die röntgenographische Methodik vorliegen, für dessen Schaffung die interessierten Fachkreise zu großem Dank verpflichtet sind. Auch für den Mikrochemiker ist dieses Werk für die Herstellung und Beurteilung röntgenographischer Aufnahmen äußerst wertvoll. M. C. Neuburgrer.

**Röntgenschattenbilder von metallischen Werkstücken und ihre densographische Auswertung. Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 8.** Von M. Frhr. v. Schwarz. II. und 35 Seiten. Mit 23 Abbildungen. Verlag von Fritz und Joseph Voglrieder, München und Leipzig 1932. Preis RM 3·—.

Für Mikrochemiker, welche auf dem Gebiete der Metallforschung und Materialprüfung tätig sind, wird die vorliegende Zusammenfassung des bekannten Münchner Forschers von besonderem Interesse sein. Verfasser behandelt nicht die Methodik der Aufnahme von Röntgenschattenbildern, sondern ihre densographische Auswertung sehr eingehend und erläutert den großen Wert dieses Verfahrens. Die Darstellungen im Textteil werden durch ausgezeichnet wiedergegebene Abbildungen sehr unterstützt. Die Densographie der Röntgenschattenbilder ist ein neuer und sicherer Weg für eine richtige Beurteilung und Diagnose von Schattenbildern und eröffnet der Werkstoffprüfung mit Röntgenstrahlen neue Möglichkeiten bei der praktischen Verwendung. Dieses interessante und anregend abgefaßte Heft kann bestens empfohlen werden. M. C. NEUBURGRER.

**Blut, seine Pathologie und Physiologie.** Von L. J. HENDERSON, deutsch herausgegeben von MICHAEL TENNENBAUM. Mit einer Einführung von Geheimrat Prof. Dr. F. KRAUS. Mit 240 Abbildungen und 95 Tabellen. VIII und 287 Seiten. Gr.-8°. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1932. Preis brosch. RM 30·—, geb. RM 32·—.

Das Buch bringt eine ausgezeichnete zusammenfassende Darstellung der überaus wertvollen Beobachtungen des Verfassers. In übersichtlicher und klarer Weise werden die komplizierten Beziehungen des Säurebasenhaushaltes und verschiedener physikalisch-chemischer Faktoren dargestellt. Die Gleichgewichtszustände zwischen Blut, Zellen und Plasma werden entwickelt und die Vorgänge beim respiratorischen Zyklus und beim Kreislauf des Blutes erörtert. Der Verfasser legt seinen Betrachtungen insbesondere die graphische Darstellung der Vorgänge in Form von Normogrammen zugrunde. Es geht über den Rahmen eines Referats weit hinaus, die Fülle von wichtigen Tatsachen zu erörtern, die aus den HENDERSON'schen Nomogrammen abgeleitet werden können. Besondere Beachtung wurde dem Verhalten des Blutes bei Muskelarbeit und einzelnen Krankheitszuständen, wie Anämie, Polycystämie und Nephritis, sowie bei Acidosis und Alkalosis, gewidmet. Es wurden ferner auch diese Vorgänge bei anderen Tierarten besprochen und die Beziehung der Strömung des Blutes zu Stoffwechsel und Atmung gezeigt.

Das ausgezeichnet geschriebene und mit zahlreichen Nomogrammdarstellungen versehene Buch verdient besondere Beachtung aller Biologen und Kliniker.

FR. RAPPAPORT.

**Elektrolyte.** Von HANS FALKENHAGEN. Leipzig, S. Hirzel, 1932. 364 Seiten mit 104 Abbildungen. Preis geb. RM 24·80.

Die ältere ARRHENIUS'sche Dissoziationstheorie hat der analytischen Chemie anorganischer Stoffe ihre theoretischen Grundlagen gegeben. Wenn man auch nicht erwarten darf, daß diese Grundlagen durch die neue Theorie der starken Elektrolyte erschüttert werden, so darf man vielleicht doch sagen, daß es einzelne Erscheinungen in der analytischen Chemie, besonders in der Mikroanalyse, und in der Mikrochemie überhaupt gibt, die beachtenswert sind und ihre theoretische Aufklärung erst durch die neuen Anschauungen über die Natur der starken Elektrolyte gefunden haben. Ein solcher Effekt ist etwa die Beeinflussung der

Löslichkeit eines schwer löslichen starken Elektrolyten durch Neutralsalze oder die als Salzfehler der Indikatoren bekannte Erscheinung. Derartige Effekte sind, seitdem es DEBYE und seinen Schülern gelungen ist, das Verhalten der starken Elektrolyte quantitativ und mit verhältnismäßig einfachen Formeln zu beschreiben, theoretisch gut zu fassen.

Das vorliegende Buch von FALKENHAGEN bespricht nach drei einleitenden Kapiteln über die Theorie der verdünnten Lösungen und die ARRHENIUS'sche Elektrolyttheorie im 4. Kapitel die empirischen Gesetzmäßigkeiten und allgemeinen thermodynamischen Gesetze, nach denen die früher erwähnten Gleichgewichtsverschiebungen verlaufen, die teilweise ja von der klassischen Theorie erfaßt werden, und gibt nach der Einführung in die DEBYE'sche Theorie (7. Kapitel) im 8. Kapitel deren ausführliche theoretische Erörterung. Hierbei ist die Darstellung vollständig, auch für den dem Gebiete ferner Stehenden durchaus verständlich, und so geartet, daß die Anwendung auf praktische Fälle leicht ist. Im 5. Kapitel werden die empirischen Gesetzmäßigkeiten, die sich auf die Leitfähigkeit der starken Elektrolyte beziehen, diskutiert und die Unzulänglichkeiten der älteren ARRHENIUS'schen Vorstellungen gezeigt; im 9. Kapitel wird die ausführliche Theorie der Leitfähigkeit entwickelt. Daß in diesem Kapitel Rechnungen durchgeführt werden, die über das Normalmaß an mathematischen Kenntnissen auch des Physikochemikers hinausgehen, liegt in der Natur der Sache und darf den Fernerstehenden nicht abschrecken, weil der Autor, durch dessen Untersuchungen dieses Gebiet ja wesentlich gefördert wurde, sich bemüht hat, die grundlegenden Überlegungen klar herauszuschälen, so daß sie auch dem zugänglich sind, der den Rechnungen selbst nicht folgen kann. Im 11. Kapitel werden im wesentlichen alle jene Erscheinungen besprochen, die nicht unter das DEBYE-sche Grenzgesetz für hinreichende Verdünnung fallen, und die allgemeinen Gesichtspunkte zur Untersuchung konzentrierter Lösungen gegeben.

Das Buch von FALKENHAGEN kann als Standardwerk über das gesamte Gebiet der Theorie der starken Elektrolyte angesehen werden. Der Vorteil schärferer Kritik und strafferer Zusammenfassung wäre, da es sich um ein Gebiet handelt, dessen Einzelheiten ja doch noch in Entwicklung begriffen sind, nur durch den größeren Nachteil geringerer Vollständigkeit und willkürlicher Auswahl zu erkaufen. Auf Einzelheiten einzugehen, ist hier nicht der Ort. Nur eine reine Äußerlichkeit sei noch erwähnt: Da das ausgezeichnete Buch von FALKENHAGEN auch Fernerstehenden zur Orientierung über etwa in das Gebiet fallende Fragen und als Nachschlagewerk dienen wird, wäre es vielleicht wünschenswert, wenn zur Erhöhung der Übersichtlichkeit die Köpfe oder Unterschriften von Figuren und Tabellen so vollständig gestaltet würden, daß man diese auch benützen kann, ohne im Texte nachzulesen.

Es ist zu hoffen, daß eine weite Verbreitung des Buches dazu beitragen wird, dem Unfug zu steuern, der auch heute noch durch Anwendung der klassischen Theorie auf solche Fälle getrieben wird, in denen sie definitionsgemäß nicht angewendet werden darf und für welche die DEBYE'sche Theorie der starken Elektrolyte Gültigkeit hat oder doch wenigstens die Richtlinien zur theoretischen und experimentellen Behandlung angibt. PH. GROSS.

# VARIA.

**Victor Goldschmidts achtzigster Geburtstag.** Am 10. Februar l. J. feierte VICTOR GOLDSCHMIDT, em. Professor der Universität Heidelberg, der berühmte Krystallograph und Mineraloge, den achtzigsten Geburtstag. In Anbetracht der Beziehungen, die die Mikrochemie zur Krystallographie und Mineralogie besitzt, halten wir es für selbstverständlich, daß unsere Zeitschrift dem seltenen Manne einige Worte widme, wobei freilich vorauszuschicken ist, daß eine eingehende Würdigung des Gelehrten Berufeneren vorbehalten bleiben muß; man vergleiche hierüber etwa die anläßlich seines 75. Geburtstages bei Carl Winter in Heidelberg erschienene Festschrift.

Die nächstfolgenden Daten hat uns Herr Dr. HANS HIMMEL vom Krystallogr.-Min. Institut der von Portheim-Stiftung Heidelberg auf unsere Bitte zur Verfügung gestellt. — Geboren zu Mainz, studierte V. GOLDSCHMIDT in Berlin, Freiberg (Sa.), München und Heidelberg, wo er 1880 mit einer Abhandlung promovierte, die den Titel trägt: „Über Verwendbarkeit einer Kaliumquecksilberjodidlösung bei mineralogischen und petrographischen Untersuchungen". In den Jahren 1882 bis 1887 arbeitete GOLDSCHMIDT in Wien bei BREZINA, worauf 1888 die Habilitation auf Grund einer Schrift „Über Projektion und graphische Krystallberechnung" erfolgte. Sein Institut, das er bald danach einrichtete, wurde ein Mittelpunkt krystallographischer Forschung, an welchem viele In- und Ausländer ihre Studien betrieben und heute noch betreiben. Neben der Krystallmorphologie beschäftigte sich GOLDSCHMIDT mit dem Werden und Vergehen der Krystalle und mit den einfachen Methoden der Mineralbestimmung, insbesondere der Lötrohranalyse.

Gemeinsam mit seiner Frau, geb. VON PORTHEIM, gründete er die von Portheim-Stiftung für Wissenschaft und Kunst in Heidelberg, die u. a. neben dem Krystallographischen Forschungsinstitut große ethnographische und volkskundliche Sammlungen umfaßt. An großen Werken von GOLDSCHMIDT sind erschienen: „Index der Krystallformen", „Winkeltabellen", „Atlas der Krystallformen", 18 Bde.; weiters viele Arbeiten in der „Zeitschrift für Kristallographie" und dem „Neuen Jahrbuch für Mineralogie". Seit 1914 gibt GOLDSCHMIDT die „Beiträge für Krystallographie und Mineralogie" und seit 1922 die „Akten der von Portheim-Stiftung Heidelberg" heraus. Letztere enthalten die naturphilosophischen Schriften von GOLDSCHMIDT u. a., 2 Bde.; Materialien zur Musiklehre, Farben in der Kunst, über Entstehung des Alphabets und unserer Ziffern, der Planet Pluto und andere Schriften, die sich mit der Harmonie der Himmelskörper befassen. An wichtigen Apparaten für

die krystallographische Wissenschaft verdanken wir GOLDSCHMIDT: das zweikreisige Reflexionsgoniometer, das zweikreisige Anlegegoniometer, einen Modellierapparat und die Strahlenbüchse für Erforschung von Krystallen mittels Röntgenstrahlen.

Selbstverständlich sind V. GOLDSCHMIDT viele Ehrungen zuteil geworden. Er ist Geh. Hofrat, Dr.-iur. h. c., Dr.-ing. e. h. und Ehrenmitglied nachfolgender Gesellschaften: Min.-soc., London; Rhein. naturf. Gesellsch. Mainz; New York Min. Club; Phys.-med. Soz., Erlangen; Naturhist.-med. Ver. Heidelberg; Amerikan. Akad. der Künste und Wissenschaften, Boston; ferner korresp. Mitglied der Geolog. Reichsanstalt Wien, der Akademien Turin, Philadelphia, Petersburg, Heidelberg, Barcelona, des Amer. Museum Natural. Hist., der Senckenbergschen Gesellschaft und der Wetterauischen Gesellsch. f. Naturk. Außerdem besitzt V. GOLDSCHMIDT die Elliot Cresson medal des Franklin Inst. (Philadelphia, Pa.)

So viel aus dem von Herrn Dr. HIMMEL freundlichst mitgeteilten Material, für das auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Unsere Skizze wäre vom Standpunkte der Mikrochemie unvollständig, würden wir nicht die Arbeiten über die mikroskopische Messung von Metallkügelchen erwähnen, worüber GOLDSCHMIDT in den Jahren 1877 und 1878 in der Ztschr. für analyt. Chemie berichtete. Das schöne Verfahren ist bekanntlich in unserer Zeit durch FRITZ HABER, ALFRED STOCK u. a. angewendet und verfeinert worden. Seinem Begründer aber, dem hochverehrten Jubilar, der auf diesem Wege lange vor der Erfindung der Mikrowaagen die ersten quantitativen Mikrobestimmungen ausführte, gebührt unser wärmster Dank! Diesen Dank verbinden wir mit den Grüßen aus der Donaustadt, woselbst der Gelehrte vor einem halben Jahrhundert einen Teil seiner Wanderjahre verbrachte.

Ein reicher Kranz von Wünschen — Lorbeer sowohl wie Tannenreisig — ist dem nimmermüden und vielseitigen Meister zum 10. Februar aus allen Teilen der Welt zugekommen; diesem Kranz hiermit ein bescheidenes Blatt einfügen zu dürfen, ist die Bitte der „Mikrochemie".

**Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c. Hans von Euler-Chelpin.** Direktor des Chemischen und des Biochemischen Laboratoriums der Universität Stockholm, feierte am 15. Februar den 60. Geburtstag. Prof. EULER erhielt im Jahre 1929 den Nobelpreis für Chemie für seine Untersuchungen über die Gärung der Zuckerarten und die dabei wirksamen Enzyme.

**Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Bosch**, Generaldirektor der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., wurde vom Niederösterreichischen Gewerbeverein in Wien die WILHELM-EXNER-Medaille für 1932 verliehen.

**Baurat i. R. Ing. Dr. Franz Halla**, Privatdozenten für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

**Ehrung Prof. Dr. A. Tschirch's.** Prof. Dr. TSCHIRCH, Bern, Ehrenmitglied der Gesellschaft für Geschichte der Pharmazie, wurde vom Vorsitzenden dieser Ge-

sellschaft, Dr. WINKLER, Innsbruck, am 20. Januar als Ehrengabe ein silberner Lorbeer- und Eichenzweig, zum Kranze gewunden, überreicht.

**Fachgruppe für Luftschutz im Verein deutscher Chemiker.** In der Gründungsversammlung der Fachgruppe für Luftschutz im Verein deutscher Chemiker wurde Prof. Dr. E. REMY, Hamburg, zum Vorsitzenden gewählt.

**Mikrochemiekurse in Stockholm.** Die über Einladung des Metallografiska Institutet in Stockholm stattgefundenen mikrochemischen Kurse*, die in Vertretung des damals erkrankten Professors Dr. F. EMICH von dessen früherem Mitarbeiter Dr. H. ALBER abgehalten wurden, sind Mitte Dezember nach zwölfwöchiger Dauer beendet worden. Die Kurse, die großes Interesse fanden, wurden von 46 Teilnehmern frequentiert. Die Leitung der Kurse ist Professor Dr. H. v. EULER, der ihre Abhaltung in mannigfacher Weise gefördert hat, zu großem Dank verpflichtet. Desgleichen hat auch Professor Dr. A. DADIEU durch Überlassung zahlreicher Behelfe aus dem Bestand des ehemaligen EMICH'schen Institutes der Technischen Hochschule in Graz zum Gelingen der Kurse wesentlich beigetragen.

**Mr.-Fleischer-Preisausschreiben 1932.** Ein Preisausschreiben „Zu welchen qualitativen und quantitativen Untersuchungen offizineller Arzneimittel könnte der Polarisationsapparat herangezogen werden?" stellt der Deutsche Pharmazeutenverein in Graz, Münzgrabenstraße 3, als MR.-FLEISCHER-Preisausschreiben 1932. Arbeiten sind bis zum 30. Juni 1933 einzureichen; die beste Arbeit wird mit einem Preis von 100 Schilling ausgezeichnet.

Gelegentlich der **92. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte** in Wiesbaden und Mainz vom 25. bis 29. September 1932 wurden in der Fachgruppe für Chemie folgende Vorträge mikrochemischen Inhaltes gehalten:

R. EHRENBERG (Göttingen): Radiometrische Analyse.

L. PINCUSSEN (Berlin): Mikromethoden der analytischen Biochemie.

A. SCHLEICHER (Aachen): Qualitative Analyse durch Elektrolyse und Spektrographie.

Von Vorträgen über Arbeiten, bei denen die Kunst, kleinste Stoffmengen zu handhaben, in höchster Vollendung zum Ausdruck kam, seien noch genannt:

A. BUTENANDT (Göttingen): Zur Chemie der Sexualhormone.

F. KÖGL (Utrecht): Über die Chemie des Auxins und sein Vorkommen im Pflanzen- und Tierreich.

**Hauptversammlung 1933 des Vereines deutscher Chemiker.** Die diesjährige Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker findet

vom 7. bis 10. Juni 1933 in Würzburg

statt. Die Versammlung wird sich, dem Ernst der Zeit entsprechend, im einfachsten Rahmen halten. Nachdem die ursprünglich für Köln in Verbindung mit der ACHEMA VII vorgesehenen Tagung mit Rücksicht auf die ACHEMA auf 1934 verschoben werden mußte, hat sich der Vorstand für einen Tagungsort entschieden, der durch seine zentrale Lage für die Mehrzahl der Teilnehmer die

* Vgl. Mikrochemie, **XII**, 280 (1932).

Reise verbilligt und, wenn auch alle geselligen Veranstaltungen sehr einfach sein müssen, als Stadt selbst zum Besuch der Tagung verlockt.

Das ausführliche, vorläufige Programm mit den Anmeldevordrucken wird Ende März oder Anfang April veröffentlicht. Anmeldungen von Vorträgen für die Fachgruppensitzungen werden an die Vorsitzenden der Fachgruppen erbeten. auf Wunsch an diese auch durch die Geschäftsstelle des V. d. Ch., Berlin W 35, Potsdamer Straße 103a, übermittelt.

*Das in MIKROCHEMIE, XI, 487 (1932) angekündigte Verzeichnis der Titel mikrochemischer Arbeiten wird aus verlagstechnischen Gründen erst im nächsten Band (MIKROCHEMIE, XIII) zu erscheinen beginnen.*

DATE DUE

OVERNIGHT JUL 2 7'71

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.